

**VŠB – Technická univerzita Ostrava**

**Univerzitní studijní programy**

**Nanotechnologie**

**Testování účinnosti fotokatalyzátorů metodou  
odbourávání organických barviv**

**Testing of the photodegradation activity of the  
photocatalysts using degradation of organic dyes**

**Autor:**

**Veronika Jordanovová**

**Vedoucí bakalářské práce:**

**Doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

**OSTRAVA 2014**

## Zadání bakalářské práce

Student: **Veronika Jordanovová**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: Testování účinnosti fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv  
Testing of the photodegradation activity of the photocatalysts using degradation of organic dyes

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je popsat vliv výběru organického barviva jako modelového polutantu pro charakterizaci fotokatalytické účinnosti fotokatalyzátorů.

Teoretická část zahrnuje:

1. Fotokatalýza a fotokatalyzátory.
2. Metody testování fotokatalytické účinnosti fotokatalyzátorů.

Praktická část zahrnuje:

1. Základní charakterizace použitého fotokatalyzátoru (chemické a fázové složení, specifický povrch).
2. Optimalizace metody testování fotodegradace aktivity fotokatalyzátorů odbouráváním organických barviv.
3. Testování fotokatalytické účinnosti fotokatalyzátoru odbouráváním Methylénové modře.
4. Testování fotokatalytické účinnosti fotokatalyzátoru odbouráváním Acid oranž 7.
5. Testování fotokatalytické účinnosti fotokatalyzátoru odbouráváním Rhodaminu B.

Seznam doporučené odborné literatury:

FUJISHIMA Akira, HASHIMOTO Kazuhito, WATANABE Toshiya. Fotokatalýza  $\text{TiO}_2$ . Silikátový svaz, 2002. ISBN: 978-80-903113-3-4.

KANEKO Masao and OKURA Ichiro. Photocatalysis: science and technology. Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer, 2002. ISBN: 3-540-43473-9.

CARP, O.; HUISMAN, C., L; RELLER, A.; Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry. 2004, vol. 32, no.1-2, p. 33-177.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

Datum zadání: 21.10.2013

Datum odevzdání: 15.05.2014



---

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
*vedoucí katedry*



---

prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.  
*prorektor pro studium*

#### Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Testování účinnosti fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv“ vypracovala sama pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 15. 5. 2013




Veronika Jordanovová

## Prohlášení

- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB –TUO na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2014



jméno a příjmení studenta

Aloise Gavlase 108/26 Ostrava 70030

adresa trvalého pobytu studenta



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D. především za ochotu a trpělivost, za odborný přístup, všestranné vedení a cenné rady. V neposlední řadě bych ráda poděkovala Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D.

Tato bakalářská práce byla vypracována s podporou projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

## Anotace

Práce se zabývá návrhem a ověřením desetipoziční aparatury pro testování fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv ve vodném prostředí, testováním odstředování jako metody separace fotokatalyzátoru po vlastním fotodegradačním experimentu. Za účelem posouzení vlivu výběru modelového barviva na fotodegradační účinnost fotokatalyzátoru byla vybrána barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B. Množství daného odbouraného barviva bylo stanoveno metodou UV-VIS spektrometrie, za tímto účelem byly rovněž zkonstruovány příslušné kalibrační křivky pro všechna barviva. Pro fotodegradační testy byl použit komerčně dostupný fotokatalyzátor TiO<sub>2</sub> P25 a nanokompozitní fotokatalyzátor KATI66 vyvinutý na Centru nanotechnologií. Pro hodnocení získaných výsledků byly použity základní metody statistického vyhodnocení experimentálních dat, pro hodnocení kalibračních křivek byl využit software QC Expert.

**Klíčová slova:** fotokatalýza, oxid titaničitý, kaolinit/TiO<sub>2</sub>, acid oranž 7, methylenová modř, rhodamin B

### Vzor citace:

JORDANOVÁ, Veronika. *Testování účinnosti fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv*. Ostrava, 2014. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.

## Annotation

Bachelor work is focused on the design and verification of 10 positions apparatus for testing of the photodegradation activity of particulate photocatalysts based on the degradation of organic dyes in aqueous environment and testing of the centrifugation as the method for separation of particulate photocatalyst after photodegradation test. Three different organic dyes were used for photodegradation test: acid orange 7, methylene blue and rhodamine B. The amount of the removed dyes was determined by UV-VIS spectrometry, for each of the tested dye the calibration curve was evaluated. Commercially available photocatalyst  $\text{TiO}_2$  P25 and nanocomposite KATI66 developed in the Nanotechnology centre were used for photodegradation experiments. The data acquired during photodegradation test were treated using basic methods of statistical evaluation of experimental data, for the evaluation of calibration curves statistical software QC Expert was used.

**Keywords:** photocatalysts, titanium dioxide, kaolinit/ $\text{TiO}_2$ , acid orange 7, methylene blue, rhodamine B

### Reference format:

JORDANOVOVÁ, Veronika. *Testing of the photodegradation activity of the photocatalysts using degradation of organic dyes*. 2014. Bachelor thesis. VŠB - Technical University of Ostrava. Supervisor Doc. Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.



## **Seznam zkratk**

AO7 – acid oranž 7

CB – vodivostní pás

FA – fotodegradační aktivita

MB – methylenová modř

RhB – rhodamin B

UV – ultrafialové

VB – valenční pás

## Obsah

1	Úvod .....	11
2	Teoretická část.....	13
2.1	Fotokatalýza .....	13
2.1.1	Princip fotokatalýzy .....	15
2.1.2	Přehled běžně používaných fotokatalyzátorů.....	17
2.1.3	Testování účinnosti fotokatalyzátorů .....	21
2.1.4	Aplikace fotokatalýzy v praxi .....	22
2.2	Statistické vyhodnocení souborů experimentálních dat.....	25
2.2.1	Základní charakteristiky jednoho souboru .....	26
2.2.2	Porovnání dvou výběrů .....	28
2.2.3	Kalibrace .....	28
3	Praktická část.....	31
3.1	Použité přístrojové vybavení.....	32
3.1.1	Desetipoziční aparatura pro stanovení fotodegradační aktivity .....	32
3.1.2	Stolní UV-VIS spektrometr CINTRA 303 .....	33
3.2	Použité vzorky a chemikálie .....	34
3.3	Postup fotodegradačního experimentu.....	35
3.4	Statistické vyhodnocení naměřených dat.....	37
4	Výsledky a diskuze.....	39
4.1	Testování desetipoziční aparatury pro fotodegradační experiment a optimalizace separace fotokatalyzátoru po fotodegradačním experimentu ..	39
4.2	Vyhodnocení kalibračních křivek .....	42
4.3	Měření fotodegradační aktivity vzorku TiO <sub>2</sub> (P25) odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B .....	50
4.4	Měření fotodegradační aktivity vzorku KATI66 odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B .....	52
4.5	Porovnání fotodegradační účinnosti čistého TiO <sub>2</sub> a kompozitu KATI66 ....	55
5	Závěr.....	59
6	Použitá literatura.....	60

## 1 ÚVOD

Problematika znečištění životního prostředí představuje již delší dobu jedno z hlavních témat vědeckých, politických, ale i společenských diskuzí. Zejména mohutný rozvoj dopravy, zvyšující se spotřeba energií, a další lidské činnosti vedou k významným a bohužel negativním změnám kvality ovzduší, vod a půdy. Ačkoliv požadavky na ekologický charakter nových produktů se neustále zvyšují zejména s cílem produkovat nižší množství škodlivých látek vstupujících do životního prostředí je rovněž značná pozornost věnována výzkumu, vývoji a zavádění technologií pro odstraňování škodlivin z životního prostředí. Moderní způsoby filtrace odpadních plynů umožňují snižovat podíl prachových částic v ovzduší, avšak například plynné sloučeniny, které jsou již v ovzduší, je problematické odstraňovat.

Vedle běžných technologií čištění vzduchu je v poslední době věnována značná pozornost tzv. fotokatalytickému čištění vody a vzduchu. Fotokatalytická degradace škodlivých látek je založena na jejich rozkladu na povrchu fotokatalyzátoru aktivovaného dopadajícím zářením o vhodné vlnové délce. Tímto způsobem je možno odstraňovat znečišťující látky v odpadních vodách ale i například skleníkové plyny v ovzduší. Výhodou fotokatalytického odbourávání škodlivin je i to, že pro aktivaci fotodegradačního účinku fotokatalyzátoru může být využito sluneční záření. Kromě intenzity dopadajícího záření na povrch fotokatalyzátoru hraje při fotodegradačním pochodu minimálně stejně důležitou roli typ fotokatalyzátoru. V současnosti nejpoužívanějším fotokatalyzátorem je oxid titaničitý, zejména pak jeho anatasová modifikace. Přestože oxid titaničitý lze vyjádřit chemickým vzorcem  $\text{TiO}_2$ , je snahou řady výzkumných týmů optimalizovat jeho vlastnosti, nebo jednodušeji řečeno vyvinout co nejúčinnější fotokatalyzátor pro danou aplikaci. V průběhu optimalizací syntézních postupů je nutno připravit celou řadu vzorků, u nichž je třeba testovat fotodegradační účinnost. Nejčastěji využívanou metodou je UV indukované odbourávání organických barviv ve vodném prostředí. Tato metoda poskytuje poměrně rychlou informaci o tom, zdali připravený vzorek fotokatalyzátoru vykazuje fotodegradační účinky či nikoliv, a sice tak, že dojde k odbarvení osvětlované vodné suspenze fotokatalyzátoru. Pro účely testování fotodegradačních účinků odbouráváním organických barviv je testována celá řada barviv, mezi nejpoužívanější patří například methylenová modř a acid oranž 7. V případě většího množství testovaných vzorků je i metoda odbourávání organických barviv poměrně hodně časově náročná a to zejména z důvodu využívání jednopozičních fotodegradačních aparatur.

Cílem této bakalářské práce je navrhnout a ověřit funkčnost desetipoziční aparatury pro testování fotodegradační aktivity fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv. Vlastní aparatura je založena na desetipoziční elektromagnetické míchačce, která umožňuje identické míchání až desíti suspenzí, lze tedy testovat až deset vzorků najednou. V průběhu fotodegradace jsou vzorky osvětlovány UV trubicemi, které jsou umístěny nad míchačkou tak, aby zajišťovaly stejný osvit všech testovaných vzorků. Výhodou této aparatury je možnost paralelního fotodegradačního experimentu, což značně zpřesňuje získanou představu o fotodegradační aktivitě, dále je možno provést fotodegradační experiment pro několik různých vzorků najednou což umožňuje rychlejší úpravu syntézních podmínek při přípravě fotokatalyzátorů s cílem optimalizace jejich fotodegradační účinnosti. Dalším cílem bakalářské práce je testování separace fotokatalyzátoru pomocí vysokorychlostního odstředování. V poslední části experimentální části je pak testována desetipoziční aparatura pro charakterizaci fotodegradační účinnosti komerčního fotokatalyzátoru P25 a na CNT vyvinutého fotokatalyticky aktivního kompozitu KATI66.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je chemický proces, při kterém dochází k rozkladu látek působením katalyzátoru aktivovaného světelným zářením určité vlnové délky. Katalyzátor je tedy látka, která se podílí na zvýšení rychlosti chemické přeměny výchozích látek, což znamená, že zvyšuje rychlost reakce snížením aktivační energie systému. K fotokatalýze je potřeba užívat polovodičových katalyzátorů. Jedná se o krystalické či amorfní látky, jejichž vodivost se pohybuje mezi vodivostí kovů a izolantů, a kterou lze snadno ovlivnit změnou vnějších, či vnitřních podmínek. Mezi změnu vnějších podmínek patří například dodání tepelné, elektrické, nebo světelné energie, změnu vnitřních podmínek pak představuje například příměs jiného prvku v polovodiči [1,3].

Mezi známé fotokatalyzátory patří oxid titaničitý, či oxid zinečnatý. Specifickou vlastností oxidu titaničitého je fotokatalytická aktivita umožňující degradovat na povrchu jeho nanočástic působením ultrafialového záření organické sloučeniny, včetně mikroorganismů. Nakonec dochází k jejich úplné oxidativní mineralizaci, tedy přeměně na jednoduché anorganické sloučeniny, jako je voda, oxid uhličitý a příslušná minerální kyselina (1):



Děj popsany schématem (1) je založen na pohlcování světelného záření polovodičovou elektronovou strukturou fotokatalyzátoru. Obecně tedy při vzájemném působení elektromagnetického záření (světla) s hmotou dochází k absorpci záření. Energie elektromagnetického záření se po absorpci fotonů v atomech ozařované hmoty přemění buď v teplo, nebo dojde k excitaci molekul, či atomů. Do excitovaného stavu se dostane molekula po absorpci fotonu tak, že elektron určitého atomu je excitován do vyšší kvantové vrstvy. Energie fotonu je pak přímo úměrná frekvenci a nepřímo úměrná vlnové délce elektromagnetického záření, podle (2):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

$E$  ... energie fotonu v  $eV$

$h$  ... Planckova konstanta;  $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,13567 \cdot 10^{-15}$

$\nu$  ... frekvence elektromagnetického záření v  $Hz$

$\lambda$  ... vlnová délka elektromagnetického záření v  $nm$

$c$  ... rychlost světla ve vakuu;  $c = 299\,792\,458\,m \cdot s^{-1} = 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$

Principiálně vychází fotokatalýza z fotolýzy. Fotolýza je přirozený rozklad některých látek působením světla. Fotokatalýza je navíc reakce urychlená fotokatalyzátorem. Fotokatalyzátory mohou chemické reakce nejen urychlovat, ale mohou také vyvolat reakce, které by bez působení katalyzátoru vůbec neproběhly [4,22].

Rozvoj fotokatalýzy započal v roce 1967, kdy japonský student Fujishima objevil fotokatalytický rozklad vody, když do vodného roztoku umístil titanovou a platinovou elektrodu, vodný roztok osvětlil a pozoroval, jak se na titanové elektrodě formou bublinek plynu usazuje kyslík a na platinové elektrodě vodík. Dnes se tento jev označuje jako „Honda - Fujishimův jev“.

Fotokatalytických účinků oxidu titaničitého lze využít pro čištění povrchů, bazénových, či průmyslových vod, ve stavebnictví k ochraně omítek domů před znečištěním, či ve zdravotnictví se využívá jeho antimikrobiálních účinků [3,4].

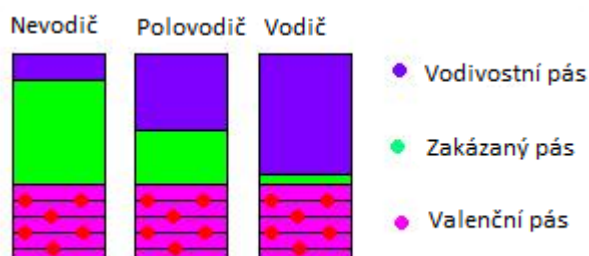
Mezi hlavní faktory, které ovlivňují rychlost fotokatalýzy patří typ použitého fotokatalyzátoru, specifický povrch fotokatalyzátoru a energie záření, která byla použita k aktivaci fotokatalyzátoru. Mezi další faktory ovlivňující fotokatalýzu patří pH, které ovlivňuje náboj na povrchu fotokatalyzátoru a tím také způsob transformace substrátu. Koncentrace substrátu ovlivňuje kinetiku celé reakce. Rychlost fotochemické reakce ovlivňuje i teplota. Vyšší teploty způsobují kolize mezi polovodičem a substrátem [3,22].

### 2.1.1 Princip fotokatalýzy

Fotokatalýza probíhá na povrchu polovodiče. V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy. Nejvyšší zaplněný pás je pásem valenčním (VB) a nejnižší neobsazený pás je pásem vodivostním (CB). Šířku zakázaného pásu pak udává energetický rozdíl ( $E_g$ ) mezi hranami těchto pásů podle (3):

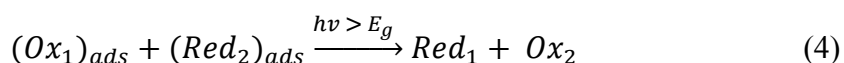
$$E_g = E_{CB} - E_{VB} \quad (3)$$

Jak je možné vidět na obrázku (Obr. 1), šířka zakázaného pásu udává, jestli se jedná o vodič, polovodič, či izolant. Izolant je látka, která má šířku zakázaného pásu větší než 3,5 eV, polovodič je pak látka s šířkou zakázaného pásu menší než 3,5 eV [1,2,3].



**Obr. 1** Šířka zakázaného pásu u nevodiče, polovodiče a vodiče.

Obecně lze rovnici fotokatalýzy zapsat (4):



Absorpce světla a následná emise fotonů v polovodičích závisí právě na šířce zakázaného pásu. Ozářením polovodiče světlem vhodné vlnové délky, jehož kvanta mají vyšší energii než je šířka zakázaného pásu, dojde k absorpci fotonu a přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu a vzniká tzv. pár elektron ( $e^-$ ) – díra ( $h^+$ ), podle (5):

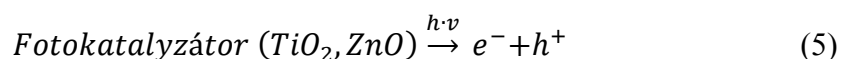


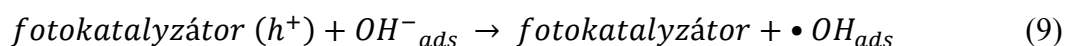
Schéma procesu vzniku páru elektron-díra je možné vidět na obrázku (Obr. 2).

Vlivem záření tedy dochází k oddělení elektrických center, a využití těchto center k dalším chemickým reakcím. Tomuto procesu se jinak říká fotogenerace páru elektron - díra [6,7,8].

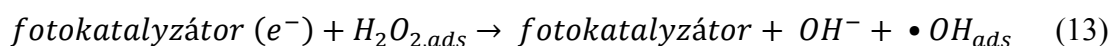
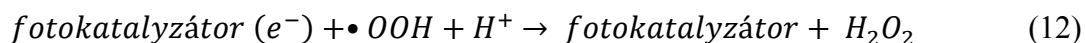
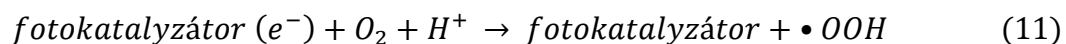
Elektrony, které se vlivem záření uvolní, vykonávají neuspořádaný pohyb. Pravděpodobnost zaplnění díry elektronem se zvyšuje, a tomuto procesu se říká rekombinace páru volný elektron - díra za vzniku tepla, či záření podle (7):



Rekombinace je zde nežádoucí jev a snažíme se jí zabránit. U většiny kovů by k rekombinaci došlo okamžitě. U polovodičů, jako je oxid titaničitý, mají nosiče delší životnost. Pokud je přítomen vhodný akceptor elektronu či díry, následují redukční procesy. Kladně nabitá díra ( $h^{+}$ ) reaguje s molekulou vody, či hydroxylovým aniontem a vzniká hydroxylový radikál a proton. Díry i vzniklé hydroxylové radikály jsou silná oxidační činidla. Elektron, který má redukční charakter reaguje s molekulou kyslíku za vzniku peroxidového radikálu [3,4,12]. Vznik reaktivních částic výše uvedeným způsobem jsou popsány následujícími schémata (8), (9) a (10). V těchto schématech je možné místo „fotokatalyzátor“ doplnit například  $TiO_2$ , či  $ZnO$ :

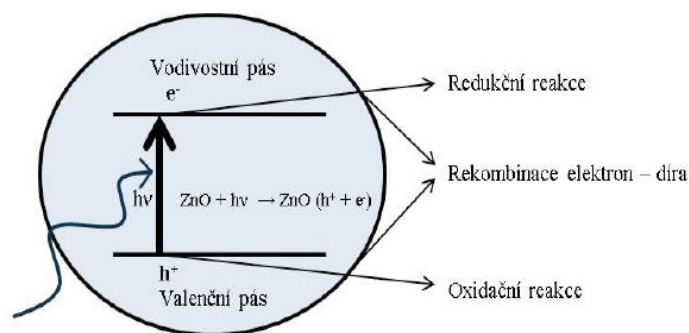


Pokud se ve vodě nacházejí hydroxylové skupiny a jejich radikály, musí se zde nacházet i samotný vodíkový proton, který reakcí s kyslíkem může tvořit peroxidový radikál. Peroxidový radikál může reagovat s dalším vodíkovým protonem za vzniku peroxidu vodíku. Peroxid vodíku je schopen, stejně jako radikály  $\bullet OH$ , rozkládat organická barviva a jiné organické sloučeniny. Reakcí s elektronem jej lze zpětně rozložit na hydroxylovou skupinu a hydroxylový radikál, podle schémat (11), (12) a (13):



Vzniklé radikály mohou oxidovat a odbourávat organické, či anorganické látky, bakterie a viry. Tyto reakce jsou tedy základním procesem fotokatalytické degradace [7,8].



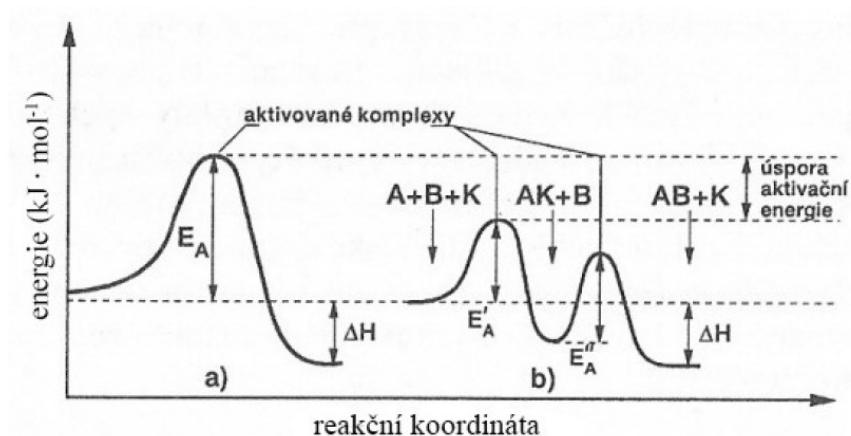


**Obr. 2** Schéma procesu vzniku páru elektron - díra při fotochemické reakci.

### 2.1.2 Přehled běžně používaných fotokatalyzátorů

Fotokatalyzátory jsou látky vstupující do chemické reakce za účelem reakci urychlit (zpomalit), a přitom z ní vystoupit ve stejné formě i množství.

Funkcí fotokatalyzátorů je tvořit nestabilní komplexy s reaktanty, přičemž v dalším kroku dochází k rozpadu těchto komplexů. Aktivační energie těchto procesů s využitím katalyzátoru je mnohem nižší než aktivační energie reakce bez použití katalyzátoru (Obr. 3). Snížení aktivační energie umožňuje provádět reakce za nižších teplot a při atmosférickém tlaku [3].



**Obr. 3** Energetický průběh reakce a) bez katalyzátoru, b) s katalyzátorem.

Fotokatalyzátory mají vlastnosti polovodičů, a hledají se mezi látkami s obsazeným valenčním pásem a volným vodivostním pásem pro vstup elektronů. Jedná se o oxidy, sulfidy, případně nitridy přechodných kovů jako jsou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aj.

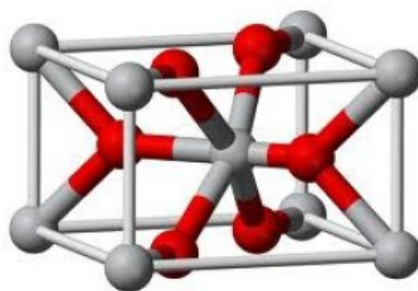
Mezi nejvýznamnější fotokatalyzátory s aplikací v různých odvětvích patří  $\text{TiO}_2$ . Hlavní výhodou  $\text{TiO}_2$  je chemická stabilita, zdravotní nezávadnost, či levná dostupnost [13].

### **Oxid titaničitý**

Oxid titaničitý, jiným názvem také titanová běloba, se vyskytuje ve třech modifikacích rutil, anatas a brookit. Rutil a anatas patří mezi nejběžnější z nich.

- Rutil

Jedná se o vysokoteplotní modifikaci  $\text{TiO}_2$  a jeho struktura odpovídá tetragonální mřížce (Obr. 4). Kolem atomu titanu jsou oktaedricky uspořádané skupiny šesti atomů kyslíku. Každý atom kyslíku leží ve středu rovnostranného trojúhelníku, tvořeného třemi atomy titanu.

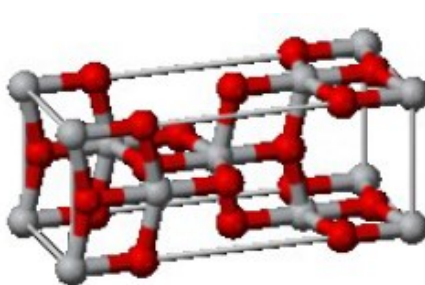


**Obr. 4** Struktura rutilu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu).

Rutil je červenohnědý až černý minerál s diamantovým nebo kovovým leskem. Je opticky aktivní, vysokoteplotní a vyskytuje se v magmatických či metamorfovaných, vyvěřelých horninách nebo rulách [4,11].

- Anatas

Jedná se o nízkoteplotní modifikaci  $\text{TiO}_2$  a jeho struktura, stejně jako u rutilu, odpovídá tetragonální mřížce (Obr. 5). Oktaedr anatasu je podstatně více deformován než u rutilu. Atomy kyslíku jsou vysunuty po dvojicích ve směru jedné hrany nad a ve směru druhé hrany pod tuto rovinu a tvoří zploštělý tetraedr.

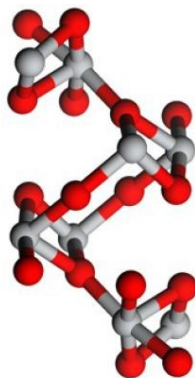


**Obr. 5** Struktura anatasu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu).

Anatas je tmavě modrý, či červenohnědý minerál polokovového nebo diamantového lesku. Výskyt anatasu je velmi vzácný a vyskytuje se v metamorfovaných horninách [4,11].

- Brookit

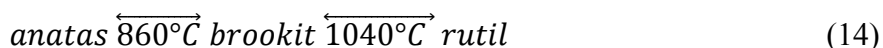
Je přítomen pouze v minerálech v romboické krystalické struktuře (Obr. 6). Brookit je světle až tmavě hnědý minerál diamantového lesku. V přírodě je stejně jako anatas velmi vzácný, a vyskytuje se v metamorfovaných horninách [11,14].



**Obr. 6** Struktura brookitu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu).

Rutil a anatas vykazují rozdílné chemické vlastnosti, rozdílná je i schopnost fungovat jako fotokatalyzátor. Anatas vykazuje vyšší fotokatalytickou účinnost. Rutil se však vyskytuje nejběžněji. Nejběžněji se vyskytuje, jak v přírodě, tak i jako průmyslový produkt, rutil.

Krystalové modifikace podléhají při zahřívání vratným polymorfním přeměnám, podle rovnice (14):



V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje pouze v doprovodu iontů jiných kovů, například železa. Využívá se také jako pigment, potravinářské barvivo E171 a je také běžnou součástí opalovacích krémů [4].

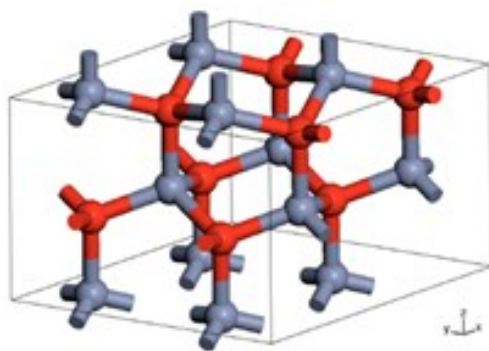
V oblasti fotokatalýzy se nejčastěji se využívá komerčního fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> Evonik P25 (Degussa). Je tvořen ze 70 % anatasem, a z 30 % rutilem. Velikost aktivního povrchu je výrobcem udávána v rozmezí  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Jeho částice mají velikost přibližně 21 nm [4].

S ohledem na stále častěji diskutovaná environmentální rizika nanočástic je snaha o jejich kotvení na povrchu vhodných nosičů. Poměrně známým materiálem je kompozit KATI, který se připravuje hydrolýzou kaolinu s titanyl sulfátem (TiOSO<sub>4</sub>). Kompozit KATI66 obsahuje 60 hmotnostních procent oxidu titaničitého a 40 hmotnostních procent kaolinitu. Výsledný kompozit byl kalcinován při teplotě 600 °C po dobu jedné hodiny a byl vyvinut na Centru nanotechnologií ve spolupráci s průmyslovým partnerem Precheza a.s. [15].

### **Oxid zinečnatý**

Jedná se o anorganickou sloučeninu kyslíku a zinku. Je nerozpustný ve vodě, ale dobře se rozpouští v kyselinách. Vykazuje polovodivé vlastnosti. Energie zakázaného pásu je 3,37 eV při pokojové teplotě. Vyskytuje se ve dvou krystalografických modifikacích, v modifikaci hexagonální a v modifikaci kubické. Struktura hexagonální je častější a v přírodě se vyskytující ZnO v této modifikaci nazývá zinkit.

Krystalická struktura zinkitu je tetraedricky uspořádaná. Na obrázku (Obr 7) je možno vidět, že kolem každého atomu zinku jsou čtyři sousedící atomy kyslíku v tetraedrickém uspořádání a naopak [16].



**Obr. 7** Struktura zinkitu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy zinku).

### 2.1.3 Testování účinnosti fotokatalyzátorů

Pro testování účinnosti fotokatalyzátorů, tedy stanovení fotodegradační aktivity fotokatalyzátorů, bylo navrženo hned několik postupů zahrnující testování v plynné, či kapalně fázi.

Nejrozšířenější metodou, která se používá pro porovnání účinnosti různých typů katalyzátorů, je heterogenní fotokatalytická oxidace azobarviv ve vodném prostředí za přítomnosti UV záření. Měří se zde změny absorpčního spektra roztoků. Například pokles koncentrace azobarviva je možné velmi snadno spektrálně posoudit. Azobarviva vykazují vysoké fotoabsorpční koeficienty, díky této jejich vlastnosti lze určovat barevné změny v roztoku i při nízkých koncentracích.

Pro testování fotodegradační účinnosti odbouráváním azobarviv je důležitá volba modelového barviva. Některá barviva slouží výhradně jako modelové sloučeniny, jiná mají svá uplatnění jako součásti průmyslových barviv. Jako modelové látky pro testování fotodegradační účinnosti se velmi často používají acid oranž 7 (AO7), reaktivní oranž 16 (RO16), či kyselá žluť 11 (AY11). Mezi další barviva patří například rhodamin B (RhB), methylenová modř (MB).

Azobarviva jsou schopna výrazně absorbovat světlo ve viditelné části spektra a fotochemická reakce může být indukována jak fotoabsorpcí v této oblasti, tak fotoabsorpcí v UV oblasti prostřednictvím fotokatalyzátoru. Degradací mechanismus se pak může značně lišit právě díky typu použitého fotokatalyzátoru.

Jedním z dalších způsobů, jak efektivně testovat fotokatalytickou aktivitu, je nanést organickou sloučeninu na vrstvu  $\text{TiO}_2$ . Jako organické sloučeniny je možné použít mastné kyseliny, jako jsou kyselina palmitová, či kyselina stearová.

Tyto metody testování účinnosti fotokatalyzátorů jsou založené na sledování změny kontaktního úhlu smáčení vody tenké vrstvy mastné kyseliny, která je nanesená na ozařované fotokatalyticky aktivní tenké vrstvě [17,20,21].

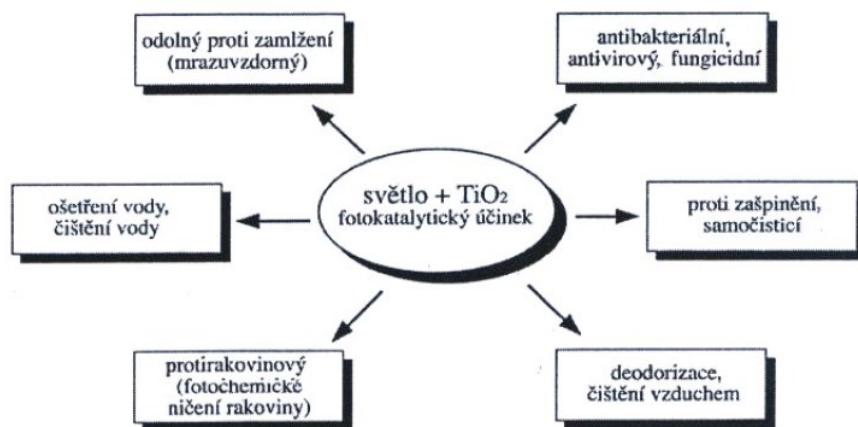
Pro testování fotokatalytické aktivity materiálů, které jsou určeny k čištění vody, slouží metoda, která je založená na měření schopnosti tvorby aktivního kyslíku. Testování probíhá tak, že se vzorek ve vodě s přídavkem dimethylsulfoxidu ozařuje za vzniku kyseliny methansulfonové. Výkon čištění vody je stanoven na základě snížení koncentrace dimethylsulfoxidu a generování kyseliny methansulfonové [18].

Další skupina metod byla navržena pro testování fotokatalytické účinnosti materiálů odbouráváním plyných polutantů (tedy fotodegradace v plynném skupenství), což představuje další velmi perspektivní směr využití fotokatalýzy pro čištění vzduchu. Oxid dusnatý je typickou látkou znečišťující ovzduší a také jedním z modelových polutantů pro testování fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů. Testování fotodegradačních účinků v plynné fázi velmi často probíhá v průtočných aparaturách, kde ve fotoreaktoru je umístěn testovaný vzorek (např. betonový blok s nanesenou vrstvou testovaného fotokatalyticky aktivního materiálu), fotoreaktorem proudí testovací plyn a fotoreaktor je ozařován světlem vhodné vlnové délky. V případě oxidu dusnatého dochází k jeho oxidaci, kdy přechodně vzniká oxid dusičitý, který je nakonec přeměněn na kyselinu dusičnou. Výkon čištění vzduchu se stanoví z množství odbouraného oxidu dusíku [19].

#### ***2.1.4 Aplikace fotokatalýzy v praxi***

Jedním ze směrů výzkumu aplikace fotokatalýzy, který se zdál být nejzajímavějším, je fotodegradace polutantů vyskytujících se v životním prostředí. To znamená především využití fotokatalýzy pro čištění ovzduší a vod, které byly kontaminovány toxickými látkami. Dále je možno fotokatalýzu využít pro ničení mikrobů a virů, respektive pro urychlení rozpadu anorganických a organických látek, či dezinfekci [5].

Mezi nejrozšířenější a nejdostupnější fotokatalyzátor patří  $\text{TiO}_2$ , proto je také velmi často předmětem výzkumu v oblasti fotokatalytických pochodů (Obr. 8) [22].

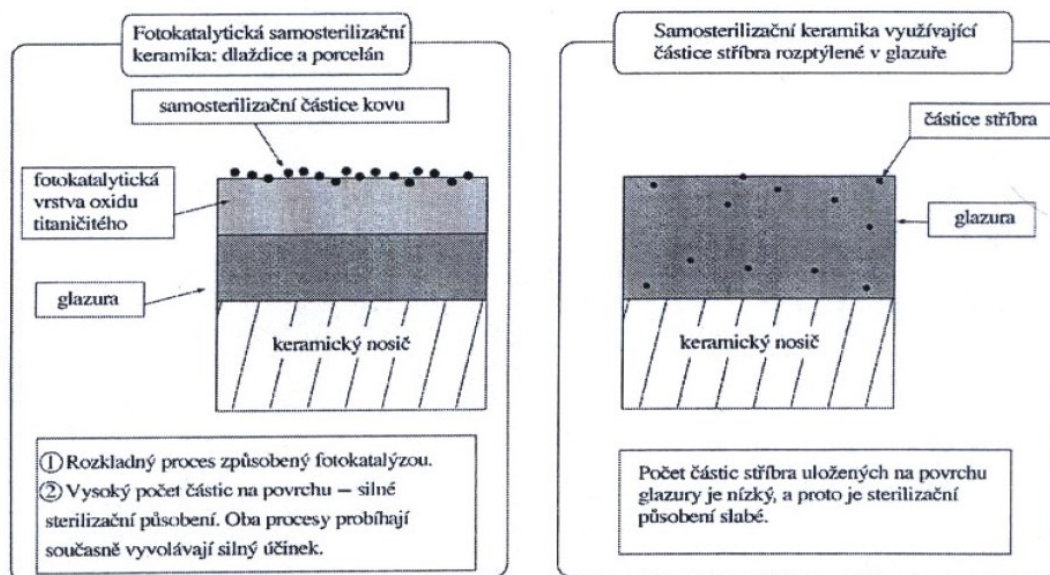


**Obr. 8** Aplikace fotokatalýzy  $\text{TiO}_2$ .

Na povrchu fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  po ozáření UV světlem dochází k rozkladu organických látek. Mezi tyto látky můžou patřit například živé organické látky, jako jsou viry, bakterie, či plísně, které mohou být odolné i vůči antibiotikům. Proto byly vyrobeny například speciální keramické dlaždice, které nacházejí své využití právě v nemocničních prostorách – tam, kde jsou nemocní pacienti méně odolní vůči těmto bakteriím.

Princip výroby těchto speciálních dlaždic je založen na nanesení suspenze obsahující jemný oxid titaničitý na povrch těchto dlaždic. Poté je dlaždice zahřátá na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a více, čímž dojde na povrchu dlaždice k vytvoření tenké vrstvy (v řádech mikrometrů) oxidu titaničitého. Vrstva je s povrchem pevně spojena a je vysoce odolná vůči otěru. Jak již bylo dříve uvedeno, fotokatalytický proces probíhá pouze za přítomnosti světla, tudíž by dlaždice umístěné v přítomnosti světla nebyly schopny plnit svou funkci. Tento nedostatek fotokatalytických pochodů je možno řešit kombinací s dalšími látkami, jako jsou kladně nabití ionty stříbra, či mědi. Roztok soli jednoho z kovů se nanese na povrch dlaždice, která již obsahuje vrstvu oxidu titaničitého. Poté se dlaždice ozáří UV zářením, a kationty kovu se fotokatalyticky přemění na ultrajemné částice kovu, které se pevně uchytní na povrchu dlaždice. Tento proces je mnohonásobně výhodnější než proces, kdy jsou práškové kovové částice stříbra nebo mědi smíseny s glazurou a poté až vypáleny. Pouze část kovových částic se zachytí na povrchu dlaždice a plní svou antibakteriální činnost, zbytek je obsažen v objemu glazury a nevykazují žádný antibakteriální účinek [5]. Srovnání lze vidět na obrázku (Obr. 9).

Testování fotokatalytických antimikrobiálních keramických dlaždic bylo provedeno pomocí živých bakterií. Na běžné dlaždici, kde byly částice stříbra či mědi rozptýlené v glazuře, přežívaly i bakterie, které byly vystaveny světlu, kdežto na fotokatalyticky upravených dlaždicích bylo usmrceno 99,9 % bakterií během tří hodin i ve tmě [5].



**Obr. 9** Srovnání dvou metod výroby antibakteriálních dlaždic.

Podobně se připravují samočistící skla, nátěry, stavební materiály, aj [5,22].

Velké uplatnění nacházejí fotokatalyzátory pro dezinfekci vod, kdy například bakterii *Escherichia coli* lze odstranit použitím čistého  $\text{TiO}_2$ , bakterii *Micrococcus lylae* pak můžeme odstranit pomocí sírou dopovaným  $\text{TiO}_2$ , a bakterie *Staphylococcus aureus* a *Enterococcus faecalis* mohou být odstraněny  $\text{TiO}_2$  dopovaným uhlíkem [5].

Fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  může být také velmi efektivně využíván při čištění ovzduší díky jeho schopnosti účinně odstraňovat například oxidy dusíku ( $\text{NO}_x$ ), formaldehyd, či toluen. Mechanismus odstraňování oxidů dusíku fotokatalyzátorem je založen na předpokladu, že se oxid dusnatý, za přítomnosti fotokatalyzátoru vystavenému světlu, rozkládá za vzniku oxidu dusičitého, který je dále přeměněn na kyselinu dusičnou. Část vzniklého oxidu dusičitého může uniknout z povrchu fotokatalyzátoru. Proto se zde aplikuje aktivní uhlí jako absorbent, který je spolu s fotokatalyzátorem smíšen, a je schopen oxid dusičitý účinně zachytit. Podobně lze odstranit také oxid siřičitý [5,22].

Fotokatalýzy lze také využít k degradaci širokého spektra organických látek, jako jsou barviva, fenoly, aromáty, alkoholy, herbicidy, pesticidy, amidy, atd. [5].



## 2.2 Statistické vyhodnocení souborů experimentálních dat

Vývoj nových fotokatalyzátorů je nedílně spjat s testováním jejich účinnosti. Je všeobecně známo, že různé fotokatalyzátory mohou vykazovat rozdílnou účinnost k různým typům sloučenin. I přes tuto skutečnost zůstává testování fotodegradačních účinků odbouráváním organických barviv základní metodou při vývoji či modifikacích fotokatalyticky aktivních materiálů. Přestože je tento fotodegradační experiment metodicky poměrně jednoduchý, dokáže velmi rychle odhalit, jestli nově vyvinutý fotokatalyzátor je funkční či nikoliv. Problém u tohoto postupu nastává v případě snahy o kvantifikaci fotodegradačního účinku za účelem porovnávání fotodegradační účinnosti různých fotokatalyzátorů. Pro vlastní experiment je zpravidla použito poměrně malé množství vzorku (velmi často řádově desítky miligramů), které nemohou zaručit dostatečnou reprezentativnost vzorku. Z tohoto důvodu je nezbytné měření opakovat, přičemž je zřejmé, že čím vyšší počet opakování je provedeno, tím přesnější a správnější výsledek lze získat. Větší množství dat však již vyžaduje použití alespoň základních statistických metod hodnocení souboru dat, jako je průměr a směrodatná odchylka. Pokročilejší metody pak zahrnují další postupy, které jsou například schopny odhalit výskyt odlehklých dat, jejich homogenitu a nezávislost. V případě stanovení fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů odbouráváním organických barviv se mnozí výzkumníci spokojí s procentuálním vyjádřením úbytku absorbance za jednotku času (zpravidla 60 min.). Pokročilejším vyhodnocením fotodegradační účinnosti je pak stanovení množství odbouraného barviva za jednotku času. Pro toto hodnocení je třeba sestavit tzv. kalibrační křivku, která v případě spektrofotometrického stanovení udává závislost mezi absorbancí a koncentrací daného barviva [28, 30].

Statistické vyhodnocení výsledků experimentálních dat se skládá z několika etap statistického zkoumání. První etapou je statistické zjišťování. Zde dochází ke sběru dat, tedy měření hodnot. Jedná se o nejdůležitější část experimentální práce. Během sběru dat je nutné si pečlivě zaznamenávat všechny podmínky, za kterých byla data získána.

Druhou etapou statistického zkoumání je zpracování statistických údajů. Zde jsou naměřené hodnoty z první etapy tříděny a sestavovány do tabulek a grafů. Poté nastává výpočet statistických charakteristik [28].

Poslední etapou statistického zkoumání je vyhodnocení zpracovaných údajů a jejich analýza. V této etapě jsou porovnávány získané výsledky s teoretickými předpoklady.

Pokud se zde vyskytnou odchylky výsledků od výsledků uvedených v literatuře, následuje jejich odůvodnění, či návrh dalšího šetření. Konečný výsledek je zapsán jako střední hodnota a míra její variability, která je vyjádřena intervalem shody pro určitou pravděpodobnost [28, 30].

### 2.2.1 Základní charakteristiky jednoho souboru

Charakteristiku vlastností základního souboru lze popsat několika statistickými parametry. První skupinou indikátorů udávající informaci o tom, kde se nachází střed souboru, se nazývají střední hodnoty, tedy aritmetický průměr, modus a medián aj. Další indikátory udávají rozptýlení hodnot sledované veličiny kolem středu souboru. Tyto statistické charakteristiky, které popisují rozptýlení hodnot v souboru, se obecně nazývají míry variability (např. variační rozpětí, rozptyl, směrodatná odchylka, aj.) [24,30].

#### **Střední hodnoty**

Nejčastěji používané charakteristiky středu statistického souboru jsou aritmetický průměr, modus a medián.

Aritmetický průměr lze definovat jako součet všech hodnot, získaných opakovaným  $n$  měřením náhodné proměnné  $x_i$ , dělený počtem  $n$  hodnot, podle (15):

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots x_n) = \frac{1}{n} \sum_i x_i = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (5)$$

Aritmetický průměr je ovlivněn extrémními hodnotami, pokud se v souboru tyto odlehlé hodnoty vyskytují. Proto je aritmetický průměr správnou charakteristikou středu souboru pouze tehdy, je-li soubor dostatečně stejnorodý a odpovídá Gaussovu normálnímu rozdělení pravděpodobností. Aritmetický průměr označujeme nejčastěji  $\bar{x}$ , či  $\bar{\emptyset} x$ .

Modus statistického souboru je hodnota, která se v souboru vyskytuje nejčastěji. Odpovídá tedy vrcholu křivky normálního rozdělení. Modus lze použít jako vhodnou charakteristiku středu souboru i v případě veličin s nepravidelným či vícevrcholovým rozdělením. Modus označujeme nejčastěji značkou  $\hat{x}$ , či  $Mo(x)$ .

Medián statistického souboru je hodnota souboru, která rozděluje tento soubor na dvě části o stejném počtu prvků. Jedná se tedy o tzv. prostřední hodnotu variační řady (řada sestavená vzestupně, či sestupně). Pokud má soubor sudý počet prvků, mediánem je

průměrná hodnota prostředních dvou prvků. Medián lze, stejně jako modus, použít i v případě veličin s nepravidelným rozdělením. Medián je označován značkou  $\tilde{x}$ , nebo  $Me(x)$  [24, 28, 30].

### Charakteristiky variability

Střední hodnoty udávají pouze informaci o poloze statistického souboru na číselné ose, ale rozptýlenost hodnot v souboru kolem středu, či existenci extrémně odlehklých hodnot, neudávají. Tuto informaci poskytují charakteristiky variability. Mezi často používané míry variability patří variační rozpětí, rozptyl výběrového souboru, a výběrová směrodatná odchylka [25].

Variační rozpětí lze definovat jako rozdíl mezi nejmenší a největší hodnotou řady, podle (16):

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (16)$$

Rozptyl výběrového souboru (soubor určitého konečného počtu  $n$ ) lze definovat jako aritmetický průměr čtverců odchylek jednotlivých hodnot sledované proměnné  $x_i$  od průměru celého souboru, podle (17):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (17)$$

Výběrová směrodatná odchylka je definovaná jako druhá odmocnina rozptylu výběrového souboru, podle (18):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (18)$$

### **2.2.2 Porovnání dvou výběrů**

Při analýze experimentálních dat lze provádět testování mezi výběrovými soubory za účelem zjištění, jestli existuje rozdíl mezi soubory, z kterých výběry pocházejí.

Mezi parametrické testy porovnání dvou výběrů patří Studentův t-test pro testování rozdílu dvou středních hodnot a F-test pro testování rozdílu dvou rozptylů.

Pro použití těchto parametrických testů musí být splněny předpoklady normality (soubor dat odpovídá Gaussovu normálnímu rozdělení pravděpodobností) dat [27].

Porovnání dvou výběrů může být jednoduše provedeno pomocí softwaru QC.Expert. Modul porovnání dvou výběrů je určen pro podrobnou analýzu dvou datových souborů. Tento modul poskytuje dvě možnosti analýzy. Jednou z nich je porovnání dvou nezávislých výběrů, druhou pak párové porovnání dvou výběrů.

Hlavním cílem analýzy nezávislých výběrů (výběry jsou různě velké a není mezi nimi souvislost) je porovnání středních hodnot obou výběrů.

Párové porovnání analyzuje jeden a tentýž soubor měřený několikrát (v tomto případě dvakrát) za dvou různých podmínek. Data u párového porovnání by měla být ve dvou sloupcích o stejném počtu. Tato metoda slouží především k rozhodnutí, zda mají dva soubory neměřených dat shodné rozdělení, a shodné střední hodnoty a rozptyly [26,27].

### **2.2.3 Kalibrace**

V případě stanovení fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů odbouráváním organických barviv se mnozí výzkumníci spokojí s procentuálním vyjádřením úbytku absorbance za jednotku času (zpravidla 60 min.). Pokročilejším vyhodnocením fotodegradační účinnosti je pak stanovení množství odbouraného barviva za jednotku času, pro toto hodnocení je třeba sestavit tzv. kalibrační křivku, která v případě spektrofotometrického stanovení udává závislost mezi absorbancí a koncentrací daného barviva. Proces, který vede ke zjištění závislosti mezi koncentrací analytu a měřeným signálem (např. absorbancí) se obecně nazývá kalibrace [28].

Kalibrace je jedna z nejdůležitějších procesů v analytickém procesu. Pokud je metoda měření špatně nakalibrovaná, dává velmi špatné výsledky a je tedy nepoužitelná [28, 29].

Kalibrace je vztah dvou proměnných veličin, kdy je zjišťována závislost sledovaného signálu na koncentraci analytu. Tato závislost může být lineární, či nelineární. U lineární závislosti představuje funkci rovnice přímky, u nelineární závislosti je funkcí křivka odlišná od přímky [28].

Lineární závislost je vyjádřena rovnicí (19):

$$y = a + bx \quad (19)$$

y ... hodnota odezvy

a ... úsek na ose y

b ... směrnice přímky

x ... množství – koncentrace analytu

V případě fotometrického stanovení látky je závislost vyjádřena rovnicí (20):

$$A = a + kc \quad (20)$$

A ... absorbance

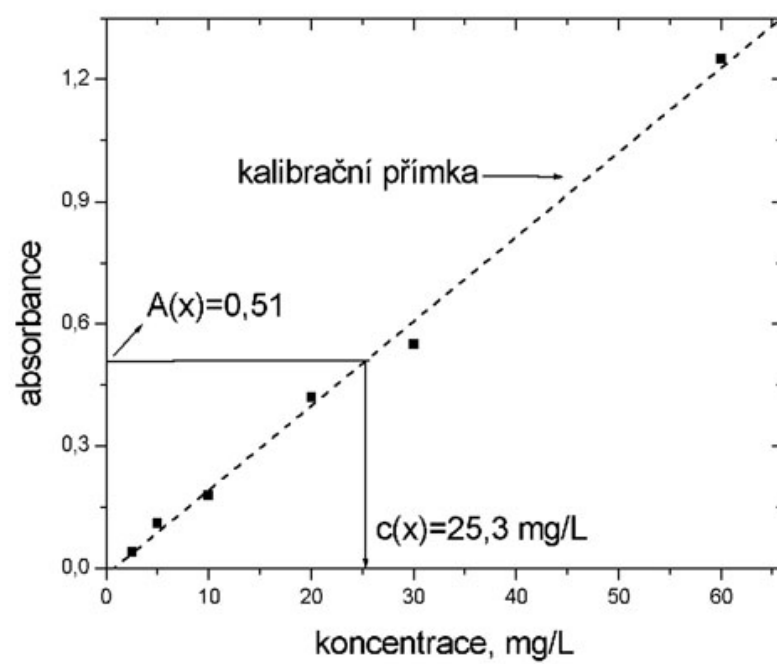
a ... úsek na ose y

c ... koncentrace

k ... směrnice křivky

Pro možnost sestavení kalibrační křivky je potřeba připravit kalibrační řadu vzorků, tedy řady vzorků, u nichž je známý obsah měřené veličiny. Vzorky se známou koncentrací stanovovaného analytu se nejčastěji nazývají jako standardy, někdy také jako etanoly. Jakmile je známa závislost mezi měřeným signálem a obsahem stanovovaného analytu ve standardech, lze signál měřený pro vzorek s neznámou koncentrací analytu porovnat s modelem sestaveným pro kalibrační řadu a získat tak obsah analytu. Proces kalibrace se dnes velmi často odehrává už u samotného výrobce. Výrobci dodávají s přístrojem (analyzátorem) reagentie, kalibrátory, kontrolní vzorky, a někdy přímo kalibrační křivky, které se instalují přímo do analyzátoru pomocí čárového kódu [28,29].

Příklad kalibrační přímky je na obrázku (Obr. 10).



**Obr. 10** Kalibrační přímka.

### 3 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část je zaměřená na optimalizaci stanovení fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů metodou odbourávání vybraných organických barviv pomocí multipozičního fotoreaktoru. Cílem optimalizace je zejména prověřit vhodnost separace fotokatalyzátoru po vlastním fotodegradačním experimentu pomocí laboratorní odstředivky, dále charakterizovat míru spolehlivosti informace o fotodegradačním účinku testovaného fotokatalyzátoru opakovaným měřením, které je umožněno právě využitím multipoziční aparatury. S ohledem na výzkumné aktivity Centra nanotechnologií v této oblasti byly jako testovací vzorky vybrány  $\text{TiO}_2$  (P25 Evonik) a KATI66.

Praktickou část je možno rozdělit do následujících částí:

- I. Testování separace fotokatalyzátoru po fotodegradačním experimentu pomocí filtrace a laboratorní odstředivky.
- II. Měření fotodegradační aktivity vzorku  $\text{TiO}_2$  odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B.
- III. Měření fotodegradační aktivity vzorku KATI66 odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B.
- IV. Porovnání fotodegradační účinnosti čistého  $\text{TiO}_2$  a kompozitu KATI66.

### 3.1 Použité přístrojové vybavení

#### 3.1.1 Desetipoziční aparatura pro stanovení fotodegradační aktivity



**Obr. 11** Desetipoziční aparatura pro stanovení fotodegradační aktivity.



**Obr. 12** Desetipoziční magnetická míchačka.

Na obrázku (Obr. 11) je možné vidět celou desetipoziční aparaturu pro stanovení fotodegradační aktivity.

Pro experiment byla použita desetipoziční magnetická míchačka IKA RO 10 (Obr. 12), která umožňuje míchat stejnou rychlostí až 10 vzorků najednou. Jedná se o míchačku bez ohřevu, a lze na ní snadno regulovat otáčky pomocí tlačítek na displeji. Rychlost míchání se nemění i při jinak zatížených pozicích.

Magnetická míchačka má rozměry pracovní desky 190 x 470 mm a hmotnost se pohybuje okolo 5 kg.

Jako zdroj světla jsou využity dvě zářivky (OSRAM 36 W Black Light Tube) umístěné v takové výšce, aby intenzita záření při vlnové délce 365 nm v místě hladiny ozařované suspenze byla  $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Stabilita zdroje záření byla monitorována pro vlnovou délku 365 nm pomocí přístroje ThorLabs PM 200. V tabulce 1 jsou uvedeny intenzity záření pro



všech deset pozic, měřené pomocí přístroje ThorLabs PM 200. Ozařované suspenze se nachází v kádinkách o objemu 250 ml, pro míchání jsou použita magnetická míchadla tvaru Octagon (délka 50 mm, průměr 8 mm).

**Tabulka 1** Intenzita záření pro deset pozic.

Pozice	Intenzita (mW.cm <sup>-2</sup> )
1	1,0011
2	1,0007
3	1,0012
4	1,0010
5	1,0012
6	1,0009
7	1,0007
8	1,0011
9	1,0009
10	1,0013

### 3.1.2 Stolní UV-VIS spektrometr CINTRA 303

Pro měření absorpance odstředěných roztoků po fotodegradačním experimentu byl použit UV-VIS spektrometr CINTRA 303 (Obr. 13).



**Obr. 13** Stolní UV-VIS spektrometr CINTRA 303.

Spektrometr CINTRA 303 je skenující, dvoupraskový, plně automatický UV – VIS spektrometr ovládaný prostřednictvím počítače pomocí softwaru Cintral. Spektrometr je vybavený Czerny-Turner monochromátorem s holografickou mřížkou, nastavitelnou šířkou štěrbin (od 0,2 do 5 nm po 0,1 nm) a fotonásobičem R446 jako detektorem záření. Jako

zdroj záření slouží deuteriová lampa pro UV oblast a halogenová wolframová lampa pro VIS oblast. Spektrometr je určen pro laboratoře s velmi vysokými nároky na dosahované přístrojové parametry.

Spektrometr CINTRA 303 má optické členy potažené ochrannou křemennou vrstvou a optický systém je uložen v prachotěsném a parotěsném kontejneru, čímž je systém chráněn před vnějšími vlivy.

Spektrometr je schopen měřit v rozsahu vlnových délek 190 – 900 nm a rychlost snímání spekter se pohybuje od 5 do 10 000 nm/min.

### **3.2 Použité vzorky a chemikálie**

#### **KATI66**

Připravuje se hydrolyzou kaolinu s titanyl sulfátem ( $\text{TiOSO}_4$ ). Kompozit KATI66 obsahuje 60 hmotnostních procent oxidu titaničitého a 40 hmotnostních procent kaolinitu. Výsledný kompozit byl kalcinován při teplotě 600 °C po dobu jedné hodiny.

Velikost krystalitů anatasu v kompozitu KATI66 je 18 nm a velikost specifického povrchu je  $39 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### **P25**

Jedná se o komerční fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 (Degussa), který je tvořen ze 70 % anatasem, a z 30 % rutillem.

Velikost specifického povrchu je výrobcem udávána v rozmezí  $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Jeho částice mají velikost 21 nm.

#### **Acid oranž 7 – AO7**

Jedná se o anionické azobarvivo, kterého se využívá především v textilním průmyslu. Barvivo silně absorbuje v oblasti viditelného světla, slabě absorbuje v UV oblasti. Maximální absorbance kyselé oranži je při vlnové délce 485 nm.

Molekulový vzorec AO7 je  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$  a molární hmotnost tohoto barviva je  $350,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### **Methylenová modř – MB**

Ve své oxidované formě se jedná o barvivo modré barvy, redukcí dojde k jeho odbarvení. Barvivo je levné a silně absorbuje v oblasti viditelného světla, slabě pak absorbuje v oblasti UV. Jedná se tedy o fotochemicky stálé barvivo pod UV zářením. Maximální absorbanci má methylenová modř při vlnové délce 665 nm.

Molekulový vzorec MB je  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  a molární hmotnost je  $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### **Rhodamin B – RhB**

Jedná se o barvivo červené až fialové barvy. Velmi často se používá rhodamin B jako stopovací (fluoreskuje) barvivo pro určení rychlosti a směru proudění vod. Maximální absorbanci má při vlnové délce 553 nm.

Molekulový vzorec RhB je  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  a molární hmotnost je  $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## **3.3 Postup fotodegradačního experimentu**

Pro posouzení fotodegradační aktivity práškových fotokatalyzátorů typu P25 a KATI66 bylo využito postupu testování v kapalně fázi metodou odbourávání modelových barviv AO7, MB, a RhB. Princip metody je založen na měření úbytku barviva, které bylo po určitý časový úsek v kontaktu s testovaným fotokatalyzátorem a zároveň bylo osvětlováno UV zářením určité vlnové délky. Úbytek je vyhodnocený na základě měření změny absorbance před osvitom a po osvitu.

Do deseti 250 ml kádinek bylo odměřeno 100 ml destilované vody, naváženo 0,05 g fotokatalyzátorů a přidáno 10 ml barviva. Všechny kádinky byly usazeny na desetipoziční magnetickou míchačku. Kapalně roztoky se za stálého míchání po dobu jedné hodiny nechaly absorbovat v temnu. Poté byl odebrán vzorek, který se v prvním případě pomocí odstředivky eppendorf minispin plus (Obr. 14), nechal odstřeďovat po dobu 10 minut, rychlost otáček byla 12 000 rpm. V druhém případě se vzorek přefiltroval pomocí stříkačkových filtrů s velikostí pórů  $45 \mu\text{m}$  (Obr. 15). Pomocí spektrofotometru CINTRA 303 byla změřena absorbance roztoků po separaci fotokatalyzátoru. Po změření absorbance byly roztoky vystaveny osvitu UV lampy a po hodinovém osvitu opět odebrány, odstředěny či přefiltrovány. U získaných kapalných podílů byla opět změřena

absorbance. Z naměřených hodnot absorbancí byla poté vypočítána koncentrace barviva z předem vypočtené kalibrační křivky.



**Obr. 14** Odstředivka Eppendorf minispin plus.



**Obr. 15** Stříkačkové filtry.

### 3.4 Statistické vyhodnocení naměřených dat

Pro statistické vyhodnocení kalibračních křivek bylo využito softwaru QC.Expert (verze 2.7), a pro hodnocení naměřených dat byly použity moduly lineární regrese, kalibrace, základní statistika a porovnání dvou výběrů.

Ostatní data (s menším počtem hodnot) byla vyšetřena pomocí testu na odlehlé výsledky – test dle Deana a Dixona. Účelem tohoto statistického testu je vyloučit odlehlé výsledky měření, které mohly nastat v průběhu měření v důsledku hrubé chyby [31].

Pro provedení Dean-Dixonova testu (Q-test) je nutno nejprve výsledky měření seřadit vzestupně od nejmenšího po největší, podle (21):

$$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_n \quad (21)$$

Kde hodnota  $x_1$  je nejmenší a hodnota  $x_n$  největší hodnotou souboru dat [31].

Poté je z těchto hodnot určeno variační rozpětí (rozpětí výsledků), a dále koeficienty  $Q_{\min}$  a  $Q_{\max}$ , podle (22), (23) a (24):

$$R = x_n - x_1 \quad (22)$$

$$Q_{\min} = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (23)$$

$$Q_{\max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (24)$$

Pokud je  $Q_{\min}$  nebo  $Q_{\max} \geq Q_{\text{krit}}$ , je nutné vyřadit daný krajní výsledek ze souboru a vypočítat  $Q$  pro soubor aktuální. Vyhovují-li koeficienty podmínce, a jejich hodnoty jsou menší než hodnota  $Q_{\text{krit}}$ , je statisticky potvrzeno, že se v souboru nevyskytují odlehlé výsledky [31].  $Q_{\text{krit}}$  je uvedeno v tabulce 2.

**Tabulka 2** Hodnoty  $Q_{\text{krit}}$  pro  $n$  – počet měřených hodnot.

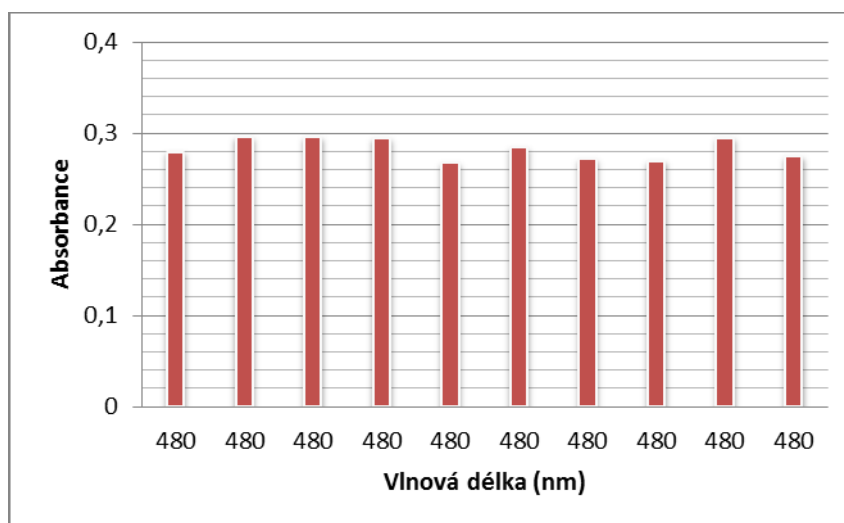
n	$Q_{\text{krit}}$
2	-
3	0,941
4	0,765
5	0,642
6	0,560
7	0,507
8	0,468
9	0,437
10	0,412

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Testování desetipoziční aparatury pro fotodegradační experiment a optimalizace separace fotokatalyzátoru po fotodegradačním experimentu

S cílem intenzifikace a zpřesnění stanovení fotodegradační účinnosti fotokatalyzátorů byla navržena a sestavena aparatura, která umožňuje osvit až deseti suspenzí fotokatalyzátorů najednou. V první fázi byly provedeny experimenty za účelem ověření reprodukovatelnosti fotodegradačního experimentu s využitím desetipoziční aparatury a následnou separací fotokatalyzátoru pomocí filtrace. V dalším kroku byla testována možnost náhrady separace fotokatalyzátoru pomocí odstředování. Tento postup separace pomocí odstředování již dříve v literatuře publikoval např. Oizhao a kol [32], či Gómez-Solís a kol. [33].

Na obrázku (Obr. 16) jsou uvedeny hodnoty absorbancí získané pro deset identických suspenzí fotokatalyzátoru P25 a vodného roztoku AO7 po hodinové adsorpci v temnu za použití separace fotokatalyzátoru pomocí filtrace.

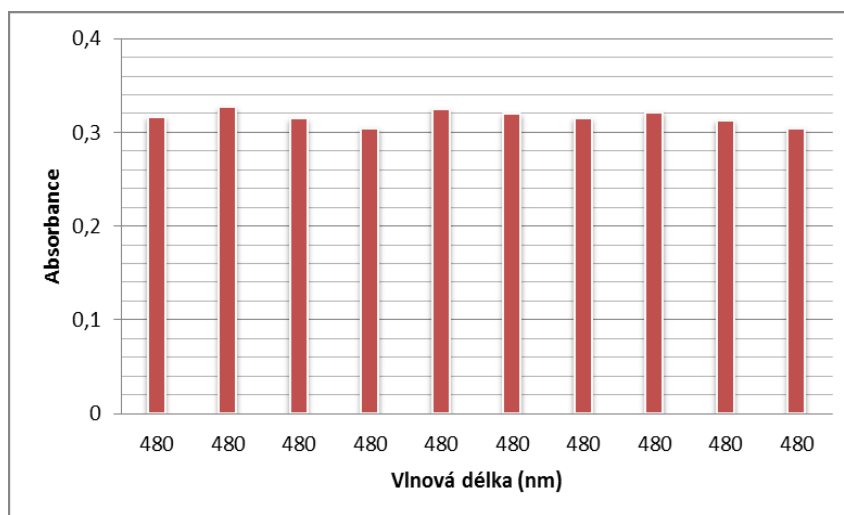


**Obr. 16** Hodnoty absorbancí po hodinové adsorpci v temnu pro P25 a AO7 po filtraci.

V předchozím experimentu byla pro separaci fotokatalyzátoru po fotodegradačním experimentu použita filtrace pomocí tzv. stříkačkových filtrů. Tento způsob separace je sice velmi jednoduchý, nicméně pořizovací hodnota stříkačkových filtrů vybízí k hledání alternativního způsobu separace fotokatalyzátoru, přičemž metoda odstředění se jeví jako vhodná. Za účelem posouzení možnosti náhrady filtrace suspenze pomocí odstředování byl

stejný experiment zopakován, přičemž separace fotokatalyzátoru byla provedena odstředěním.

Na obrázku (Obr. 17) jsou uvedeny hodnoty absorbancí získané pro deset identických suspenzí fotokatalyzátoru P25 a vodného roztoku AO7 po hodinové adsorpci v temnu za použití separace fotokatalyzátoru pomocí odstředování.



**Obr. 17** Hodnoty absorbancí po hodinové adsorpci v temnu pro P25 a AO7 po odstředění.

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že umístění vzorku na desetipoziciční elektromagnetické míchače nemá výrazný vliv na měřenou absorbanci. Rozptyl dat je pravděpodobně způsoben velmi malou navázkou vzorku.

Data byla vyšetřena pomocí statistického softwaru QC.Expert moduly porovnání dvou výběrů a základní statistika. V tabulkách 3 a 4 je možno vidět výstup programu. Jsou zde uvedeny základní parametry, jako je průměr, směrodatná odchylka, či rozptyl. Z obrázku (Obr. 18) je možné vyhodnotit, že rozptyly se nijak výrazně neliší. Data jsou tedy homogenní, a nevyskytují se zde žádné odlehlé výsledky.

Modulem „Základní statistika“ bylo dokázáno, že data jsou nezávislá. To znamená, že umístění vzorku na desetipoziciční elektromagnetickou míchačku nemá výrazný vliv na měřenou absorbanci.

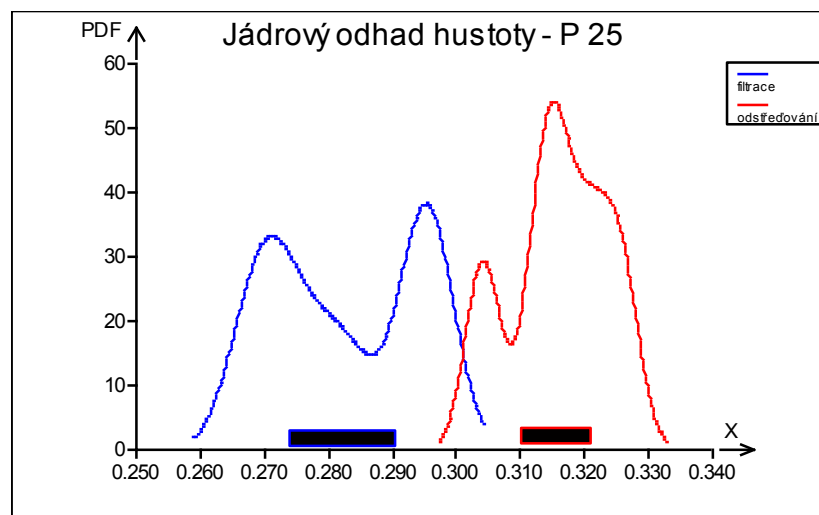


**Tabulka 3** Porovnání dvou výběrů.

Porovnávané sloupce	Filtrace	Odstředování
Počet dat	10	10
Průměr	0,28271	0,31586
Posouzení shody průměrů	Průměry jsou rozdílné	
Směr. odchylka	0,01178	0,00770
Rozptyl	0,00014	0,00006
Posouzení shody rozptylů	Rozptyly jsou shodné	

**Tabulka 4** Základní statistika.

Název sloupce	Filtrace	Odstředování
Počet platných dat	10	10
Průměr	0,28271	0,31586
Spodní mez	0,27428	0,31035
Horní mez	0,29113	0,32136
Rozptyl	0,00014	0,00006
Směr. odchylka	0,01178	0,00770
Normalita	Přijata	Přijata
Posouzení nezávislosti dat	Data jsou nezávislá	



**Obr. 18** Graf jádrového odhadu hustoty

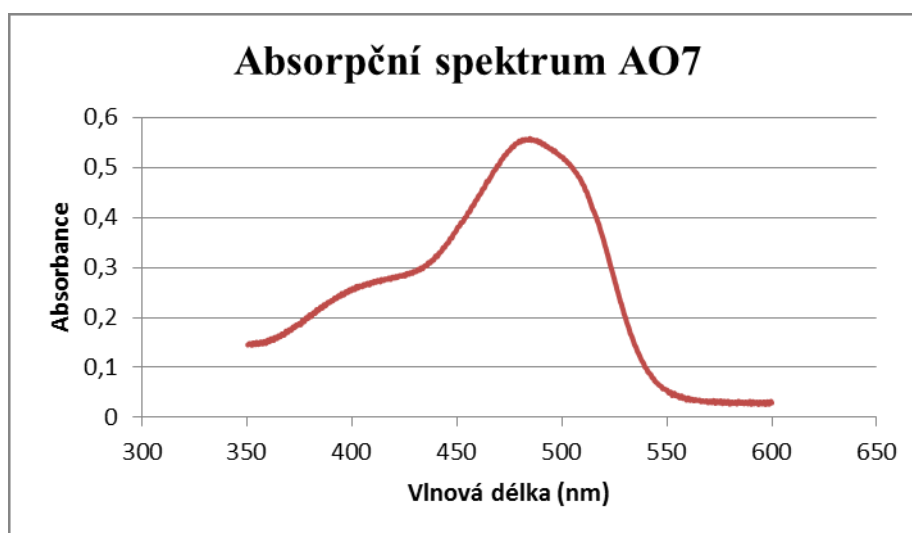
## 4.2 Vyhodnocení kalibračních křivek

### Acid Orange 7

Pro sestavení kalibrační závislosti bylo připraveno deset kalibračních standardů. Standard 1 obsahoval 1 ml barviva AO7 o koncentraci  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a byl doplněn v odměrné baňce do 50 ml. Standard 2 obsahoval 2 ml barviva AO7 o stejné koncentraci a byl opět doplněn v odměrné baňce o objemu 50 ml do 50 ml. Odpovídajícím ředěním pak bylo připraveno následujících osm kalibračních standardů. Ukázku kalibrační řady je možno vidět na obrázku (Obr. 28).

Absorbance kalibračních roztoků byla měřena při vlnové délce 485 nm pomocí UV-VIS spektrofotometru CINTRA 303.

Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 350 – 600 nm je uvedeno na obrázku (Obr. 19).



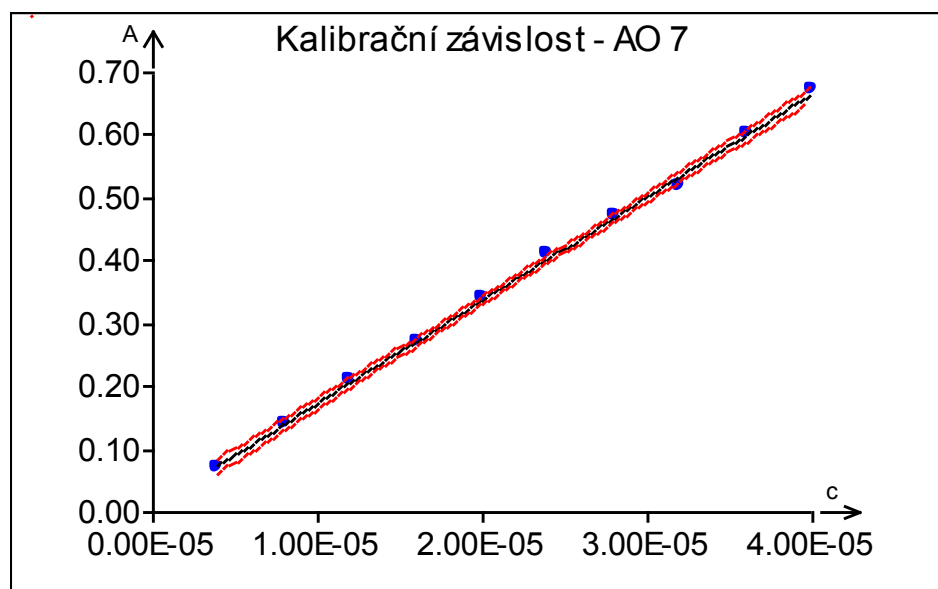
**Obr. 19** Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 350 – 600 nm.

Z obrázku (Obr. 19) bylo zjištěno, že maximální absorbance nastává při vlnové délce 485 nm.

**Tabulka 5** Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy.

Vzorek	A	c (mol.dm <sup>-3</sup> )
1	0,07	4.10 <sup>-6</sup>
2	0,14	8.10 <sup>-6</sup>
3	0,21	12.10 <sup>-6</sup>
4	0,27	16.10 <sup>-6</sup>
5	0,34	20.10 <sup>-6</sup>
6	0,41	24.10 <sup>-6</sup>
7	0,47	28.10 <sup>-6</sup>
8	0,52	32.10 <sup>-6</sup>
9	0,60	36.10 <sup>-6</sup>
10	0,67	40.10 <sup>-6</sup>

Data byla vyšetřena pomocí softwaru QC.Expert modulem lineární regrese, a bylo zjištěno, že se jedná o lineární závislost s korelačním koeficientem  $R^2 = 0,999993$ . Na grafu lze vidět, že konfidenční pás (pás vymezený červenými okrajovými křivkami) je poměrně úzký. V datech byl odhalen pouze jeden bod podezřelý z odlehlosti, bod 8. Bylo tedy vhodné testovat vlivné body diagnostickým grafem.

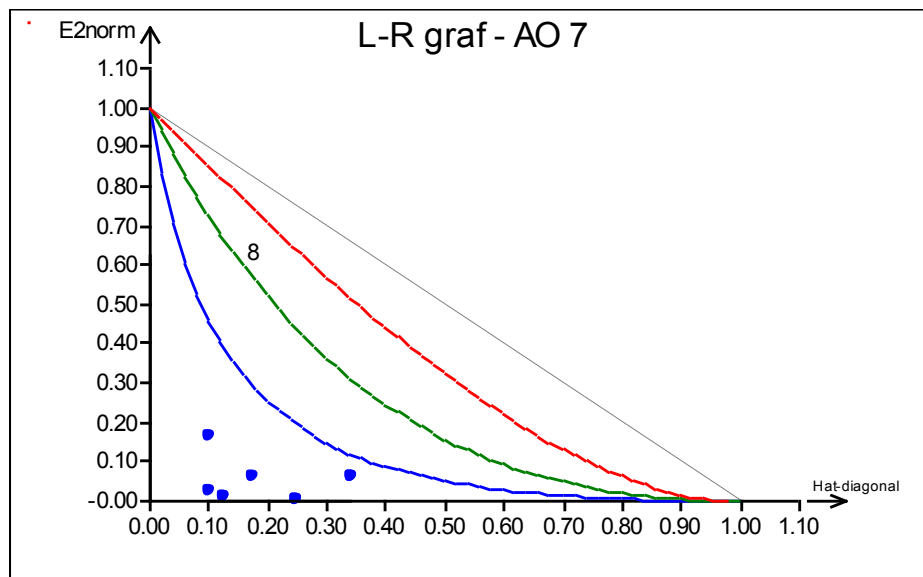


**Obr. 20** Regresní přímka pro AO7.

Kalibrační rovnice:  $c = 5,6650^{-5} \cdot A + 5,70953^{-8}$

Kalibrační koeficient (vícenásobný korelační koeficient):  $R^2 = 0,999993$

Jeden z nejvhodnějších a nejpráhlednějších diagnostických grafů pro testování vlivných bodů je tzv. L-R graf (Obr. 21). Podle vyhodnocení L-R grafu se bod 8 (je zde už označený číslem 8 pro přehlednost) nachází pouze za zelenou čarou, což znamená, že je velmi mírně vlivný a není nutné jej vyřazovat ze souboru.



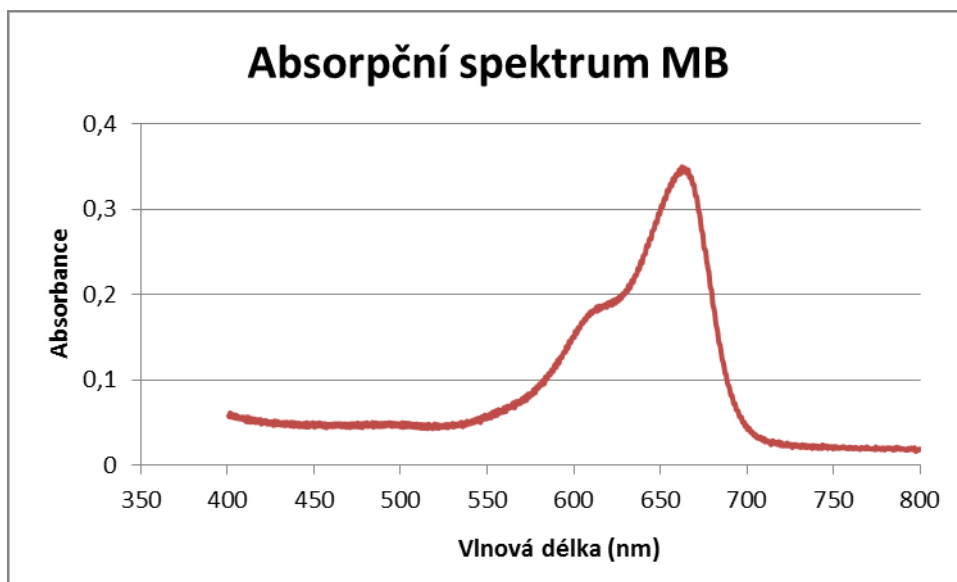
**Obr. 21** L-R graf pro AO7.

### **Methylenová modř - MB**

Pro sestavení kalibrační závislosti bylo připraveno deset kalibračních standardů. Standard 1 obsahoval 1 ml barviva MB o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a byl doplněn v odměrné baňce do 50 ml. Standard 2 obsahoval 2 ml barviva AO7 o stejné koncentraci a byl opět doplněn v odměrné baňce o objemu 50 ml do 50 ml. Takto bylo připraveno všech deset kalibračních standardů.

Absorbance kalibračních roztoků byla měřena při vlnové délce 665 nm pomocí UV-VIS spektrofotometru CINTRA 303.

Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 400 – 800 nm je uvedeno na obrázku (Obr. 22).

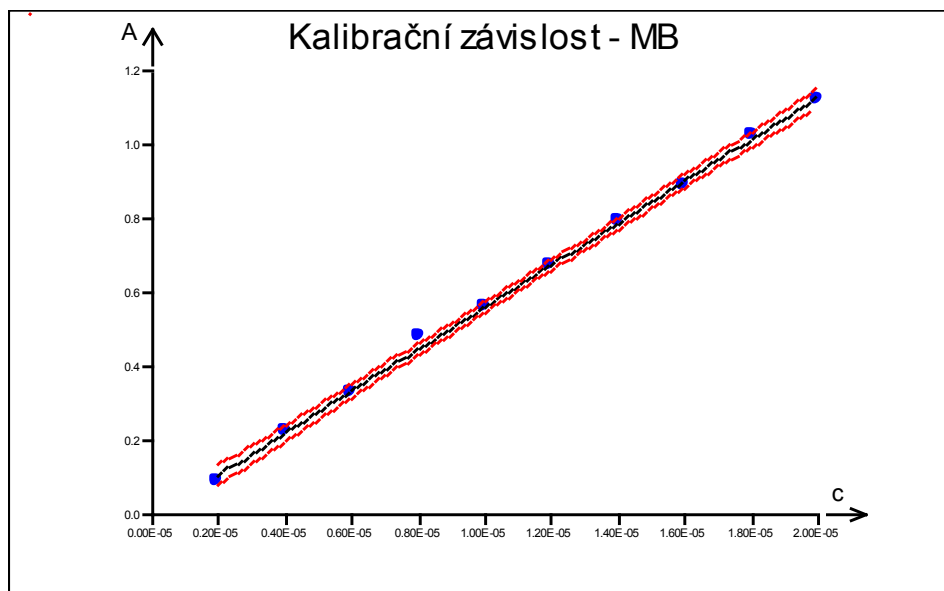


**Obr. 22** Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 400 – 800 nm.

Z obrázku (Obr. 22) bylo zjištěno, že maximum absorpce nastává při vlnové délce 665 nm.

**Tabulka 6** Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy.

Vzorek	A	c (mol.dm <sup>-3</sup> )
1	0,09	2.10 <sup>-6</sup>
2	0,22	4.10 <sup>-6</sup>
3	0,33	6.10 <sup>-6</sup>
4	0,48	8.10 <sup>-6</sup>
5	0,56	10.10 <sup>-6</sup>
6	0,68	12.10 <sup>-6</sup>
7	0,79	14.10 <sup>-6</sup>
8	0,89	16.10 <sup>-6</sup>
9	1,00	18.10 <sup>-6</sup>
10	1,12	20.10 <sup>-6</sup>

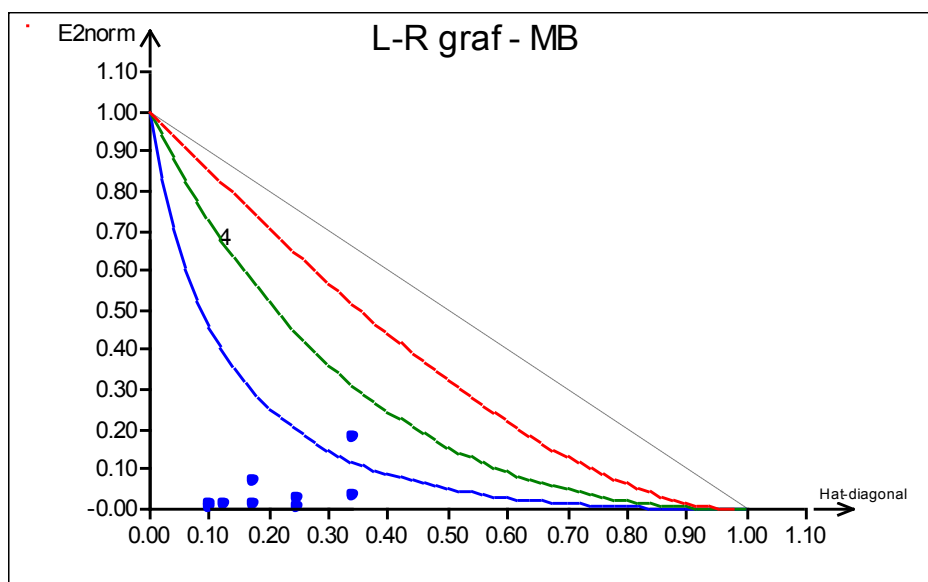


**Obr. 23** Regresní přímka pro MB.

Kalibrační rovnice:  $c = 1,53471^{-5} \cdot A + 1,73265^{-7}$

Kalibrační koeficient (vícenásobný korelační koeficient):  $R^2 = 0,995865$

I zde jde o lineární závislost s korelačním koeficientem  $R^2 = 0,995865$ . V datech byl odhalen pouze jeden bod podezřelý z odlehlosti, bod 4. Bylo tedy opět využito diagnostického grafu pro odhalení vlivných bodů.



**Obr. 24** L-R graf pro MB.

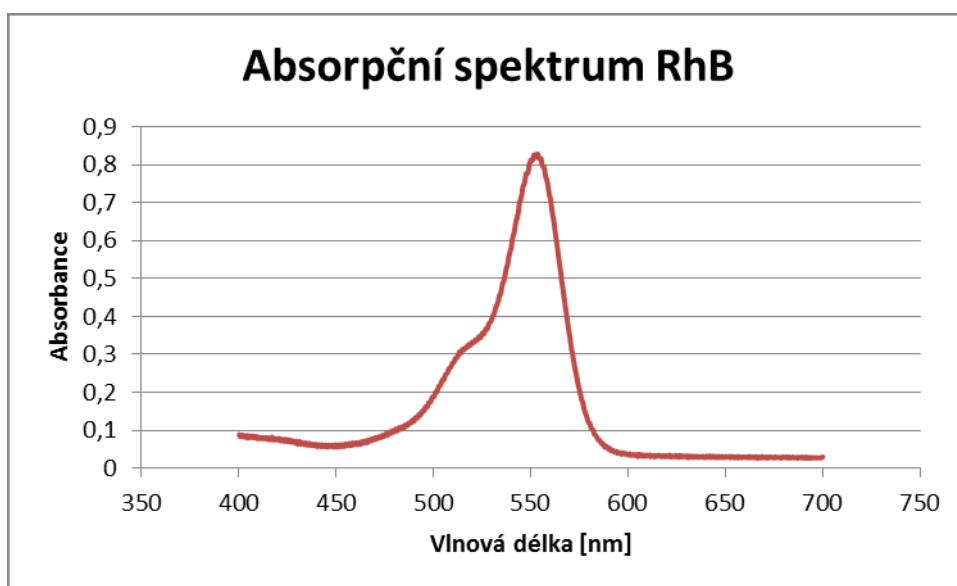
Na obrázku (Obr. 24) lze vidět, že se bod 4 nachází pouze za zelenou čarou, což znamená, že je velmi mírně vlivný a není nutné jej vyřazovat ze souboru.

### **Rhodamine B – RhB**

Pro sestavení kalibrační závislosti bylo připraveno deset kalibračních standardů. Standard 1 obsahoval 1 ml barviva RhB o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a byl doplněn v odměrné baňce do 50 ml. Standard 2 obsahoval 2 ml barviva AO7 o stejné koncentraci a byl opět doplněn v odměrné baňce o objemu 50 ml do 50 ml. Takto bylo připraveno všech deset standardů.

Absorbance kalibračních roztoků byla měřena při vlnové délce 553 nm pomocí UV-VIS spektrofotometru CINTRA 303.

Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 400 – 700 nm je uvedeno na obrázku (Obr. 25).



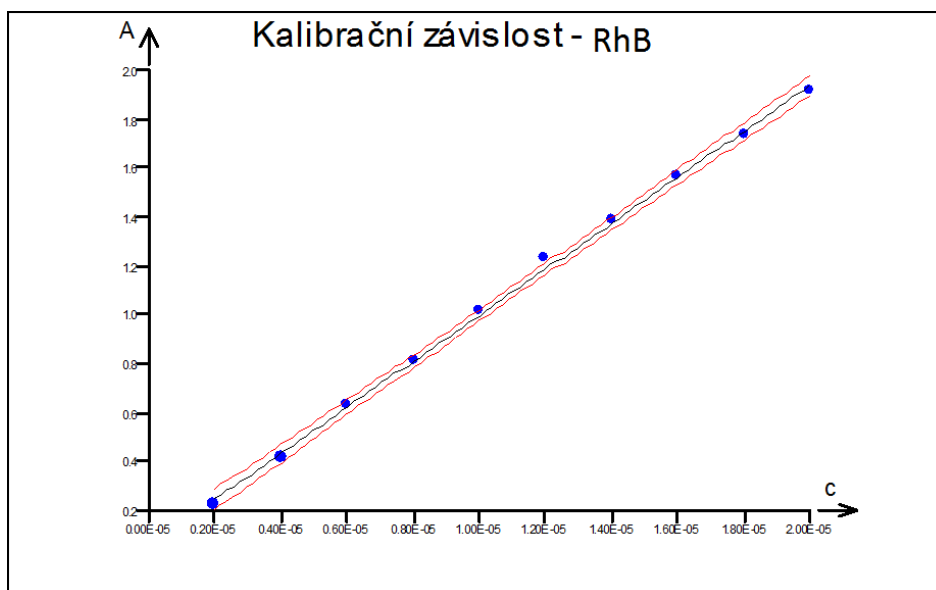
**Obr. 25** Absorpční spektrum barviva RhB v oblasti 400 – 700 nm.

Z obrázku (Obr. 25) bylo zjištěno, že maximum absorpce nastává při vlnové délce 553 nm.

**Tabulka 7** Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy.

Vzorek	A	c (mol.dm <sup>-3</sup> )
1	0,23	2.10 <sup>-6</sup>
2	0,41	4.10 <sup>-6</sup>
3	0,63	6.10 <sup>-6</sup>
4	0,81	8.10 <sup>-6</sup>
5	1,01	10.10 <sup>-6</sup>
6	1,22	12.10 <sup>-6</sup>
7	1,39	14.10 <sup>-6</sup>
8	1,57	16.10 <sup>-6</sup>
9	1,73	18.10 <sup>-6</sup>
10	1,91	20.10 <sup>-6</sup>

Jedná se opět o lineární závislost, což je možné vidět z obrázku (Obr. 26). Hodnota korelačního koeficientu je  $R^2 = 0,999853$ . V datech nebyl odhalen žádný podezřelý bod z odlehlosti.

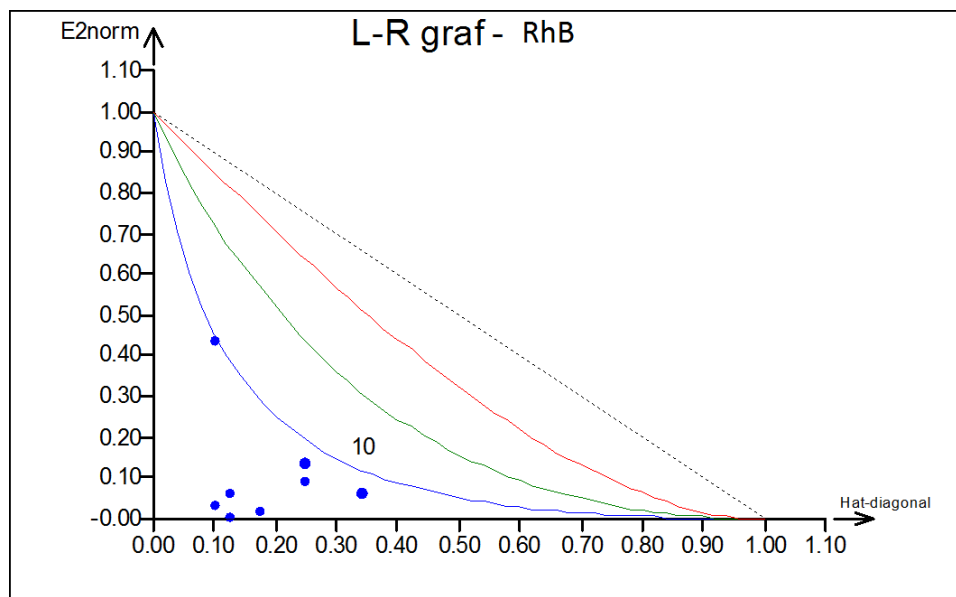


**Obr. 26** Regresní přímka pro Rhb.

Kalibrační rovnice:  $c = 1,28132^{-5} \cdot A + 1,73503^{-6}$

Kalibrační koeficient (vícenásobný korelační koeficient):  $R^2 = 0,999853$





**Obr. 27** L-R graf pro RhB.

Na obrázku (Obr. 27) lze vidět, že se ani jeden bod nenachází za zelenou čarou. V souboru se tedy nenacházejí žádné vlivné body.



**Obr. 28** Ukázka kalibrační řady pro barvivo MB.

#### 4.3 Měření fotodegradační aktivity vzorku TiO<sub>2</sub> (P25) odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B

Stanovení fotodegradační aktivity vzorku P25 bylo provedeno pro každé barvivo na pěti pozicích. Po fotodegradačním experimentu byl fotokatalyzátor separován pomocí odstředování a filtrace. Absorbance získaného roztoku byla měřena při maximální vlnové délce použitého organického barviva pomocí UV-VIS spektrometru CINTRA 303. Koncentrace barviva po fotodegradačním experimentu byla vypočtena s využitím sestrojených kalibračních křivek.

Data byla vyšetřena pomocí statistického testu na odlehlé výsledky. Účelem tohoto testu je vyloučit odlehlé výsledky měření, které mohly nastat v průběhu měření v důsledku hrubé chyby. V této práci byl využit test podle Deana a Dixona.

V tabulkách 8 – 13 jsou porovnány koncentrace AO7, MB a RhB vždy pro všech pět vzorků, a sice po 1 hodinové adsorpci v temnu (koncentrace  $c_0$ ) a po 1 hodinovém osvitu (koncentrace  $c_{60}$ ). Dále jsou zde uvedeny relativní úbytky barviva (FA) v důsledku fotodegradačního experimentu.

**Tabulka 8** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a AO7 po odstředění.

Vzorek	$c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm <sup>-3</sup> )	$c_{60}$ ( $10^{-7}$ mol.dm <sup>-3</sup> )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	1,75	2,80	1,47	84
2	1,90	3,60	1,54	81
3	2,03	6,40	1,39	68
4	1,95	5,60	1,39	71
5	1,95	5,50	1,40	72

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 75 %, směrodatná odchylka činí 6,7790.

**Tabulka 9** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a AO7 po filtraci.

Vzorek	c0 (10 <sup>-6</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-8</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-6</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	1,66	2,34	1,64	99
2	1,70	1,08	1,69	99
3	1,91	5,05	1,86	97
4	1,64	8,84	1,63	99
5	1,39	1,02	1,38	99

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 99%, směrodatná odchylka činí 0,8944.

**Tabulka 10** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a MB po odstředění.

Vzorek	c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-8</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	9,20	5,10	8,69	94
2	9,11	9,10	8,20	90
3	9,20	10,3	8,17	89
4	9,47	6,20	8,85	93
5	10,2	7,70	9,43	92

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 92 %, směrodatná odchylka činí 2,3655.

**Tabulka 11** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a MB po filtraci.

Vzorek	c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-8</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	5,58	1,91	5,39	97
2	6,89	1,88	6,70	97
3	7,55	2,09	7,34	97
4	6,51	1,75	6,33	97
5	6,46	1,79	6,28	97

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 97%, směrodatná odchylka činí 0.

**Tabulka 12** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a RhB po odstředění.

Vzorek	$c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	FA (%)
1	1,40	2,50	1,15	82
2	1,32	2,30	1,09	83
3	1,34	3,30	1,01	75
4	1,34	2,40	1,10	82
5	1,58	2,40	1,34	85

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se vyskytuje jedna odlehlá hodnota (označena červeným písmem). Průměr byl tedy vypočten z výsledku čtyř měření a činí 83%, směrodatná odchylka činí 1,2889.

**Tabulka 13** Výsledky fotodegradačního testu s P25 a RhB po filtraci.

Vzorek	$c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	FA (%)
1	1,01	1,74	0,84	83
2	1,19	1,74	1,01	85
3	1,29	1,75	1,11	86
4	1,21	1,82	1,03	85
5	1,23	1,84	1,05	85

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 85 %, směrodatná odchylka činí 1,0954.

Výsledky tohoto experimentu jasně ukázaly, že hodnotu fotodegradační aktivity použitého fotokatalyzátoru ovlivňuje typ použitého barviva. Dále bylo potvrzeno, že pro separaci fotokatalyzátoru P25 je odstředění velmi vhodnou alternativou.

#### **4.4 Měření fotodegradační aktivity vzorku KATI66 odbouráváním barviva acid oranž 7, methylenová modř a rhodamin B**

Stanovení fotodegradační aktivity vzorku KATI66 bylo provedeno pro každé barvivo na pěti pozicích. Po fotodegradačním experimentu byl fotokatalyzátor separován pomocí odstředování a filtrace a absorbance získaného roztoku byla měřena při dané vlnové délce pomocí UV-VIS spektrometru CINTRA 303. Koncentrace barviva po fotodegradačním experimentu byla vypočtena s využitím sestavených kalibračních křivek.

Data byla vyšetřena pomocí statistického testu na odlehlé výsledky. Účelem tohoto testu je vyloučit odlehlé výsledky měření, které mohly nastat v průběhu měření v důsledku hrubé chyby. V této práci byl využit test podle Deana a Dixona.

V tabulkách 14 - 19 jsou porovnány koncentrace AO7, MB a RhB vždy pro všech pět vzorků, a sice po 1 hodinové adsorpci v temnu (koncentrace  $c_0$ ) a po 1 hodinovém, ozařování (koncentrace  $c_{60}$ ). Dále jsou zde uvedeny relativní úbytky barviva (FA) v důsledku fotodegradačního experimentu.

**Tabulka 14** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a AO7 po odstředění.

Vzorek	$c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	FA (%)
1	1,66	1,22	4,40	27
2	1,91	1,08	8,30	43
3	2,05	1,48	5,70	28
4	1,91	1,58	3,30	17
5	2,06	1,36	7,00	34

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 30 %, směrodatná odchylka činí 9,5760.

**Tabulka 15** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a AO7 po filtraci.

Vzorek	$c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$ )	FA (%)
1	1,59	2,24	1,37	86
2	1,49	2,15	1,27	86
3	1,57	2,39	1,33	85
4	1,27	1,78	1,09	86
5	1,44	2,34	1,20	84

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 85 %, směrodatná odchylka činí 0,8944.

**Tabulka 16** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a MB po odstředění.

Vzorek	c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	7,41	4,58	2,83	38
2	7,21	4,58	2,63	36
3	6,93	3,28	3,65	53
4	7,45	3,33	4,12	55
5	7,63	4,63	3,00	39

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 44 %, směrodatná odchylka činí 9,0388.

**Tabulka 17** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a MB po filtraci.

Vzorek	c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-8</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	3,93	5,59	3,37	86
2	3,98	7,32	3,25	82
3	4,16	7,65	3,39	82
4	4,55	7,96	3,75	82
5	4,10	8,00	3,30	81

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 83 %, směrodatná odchylka činí 1,9494.

**Tabulka 18** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a RhB po odstředění.

Vzorek	c0 (10 <sup>-6</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	c60-c0 (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	FA (%)
1	1,23	7,00	5,30	43
2	1,20	6,60	5,40	45
3	1,21	7,50	4,60	38
4	1,22	6,00	6,20	51
5	1,23	6,30	6,00	49

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 45%, směrodatná odchylka činí 5,1186.

**Tabulka 19** Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a RhB po filtraci.

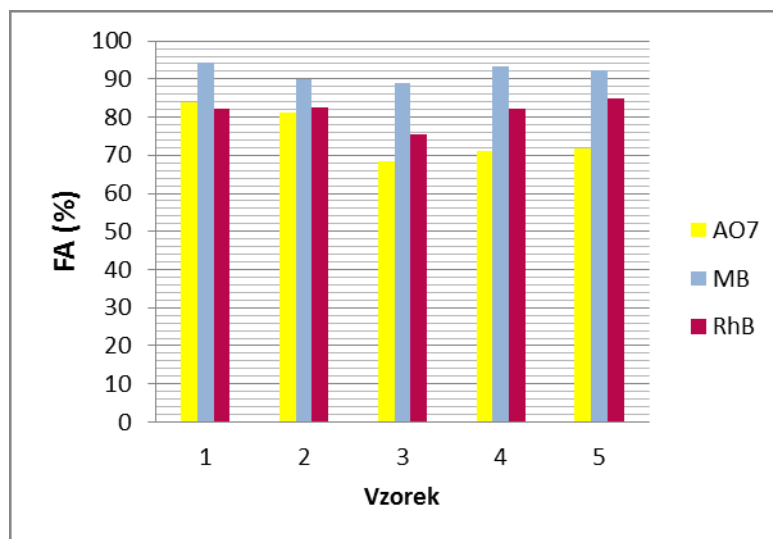
Vzorek	$c_0$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	$c_{60}-c_0$ ( $10^{-7}$ mol.dm $^{-3}$ )	FA (%)
1	9,55	2,39	7,17	75
2	10,7	2,39	8,32	78
3	9,61	2,40	7,21	75
4	9,30	2,54	6,76	73
5	9,42	2,54	6,88	73

Na základě provedeného Dean-Dixonova testu lze konstatovat, že v souboru získaných dat se nevyskytuje žádná odlehlá hodnota. Průměr byl tedy vypočten z výsledku všech pěti měření a činí 75 %, směrodatná odchylka činí 2,0494.

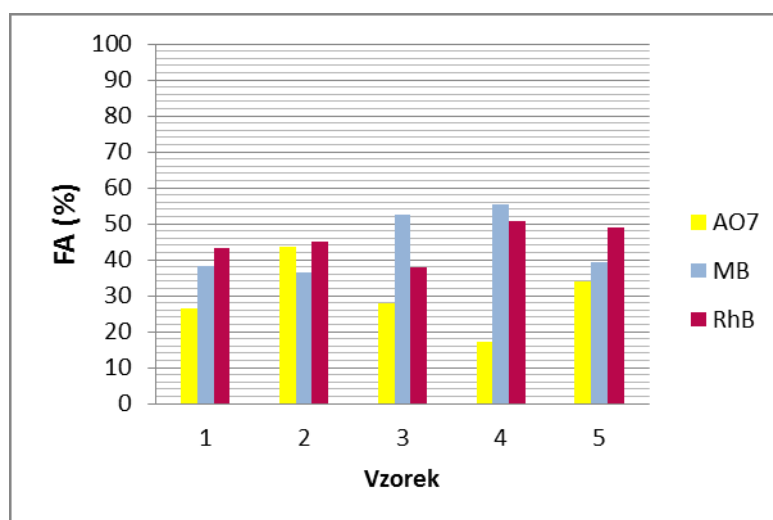
Výsledky tohoto experimentu jasně ukázaly, že hodnotu fotodegradační aktivity použitého fotokatalyzátoru ovlivňuje typ použitého barviva. Zároveň je zřejmé, že metoda separace fotokatalyzátoru KATI66 má značný vliv na stanovenou fotodegradační aktivitu. Pro postup s odstředěním jsou hodnoty relativního úbytku vždy nižší, navíc vykazují mnohem vyšší rozptyl. Tuto skutečnost je možno vysvětlit tím, že u kompozitu KATI66 dochází v průběhu desetiminutového odstředování k postupné desorpci barviva, což výrazně zkresluje získané výsledky. Uvedená data mohou být rovněž ovlivněna nehomogenitou vzorku při jeho navažování. Pro testování fotodegradační aktivity kompozitu typu KATI66 nelze metodu separace fotokatalyzátoru pomocí odstředování doporučit.

#### **4.5 Porovnání fotodegradační účinnosti čistého TiO $_2$ a kompozitu KATI66**

Porovnání výsledků relativního úbytku barviv po fotodegradaci s využitím fotokatalyzátoru P25 a kompozitu KATI66 po jejich separaci pomocí odstředování je uvedeno na obrázcích 29 – 30. Na základě porovnání obou obrázků je evidentní vyšší fotodegradační účinnost komerčně dostupného fotokatalyzátoru P25.



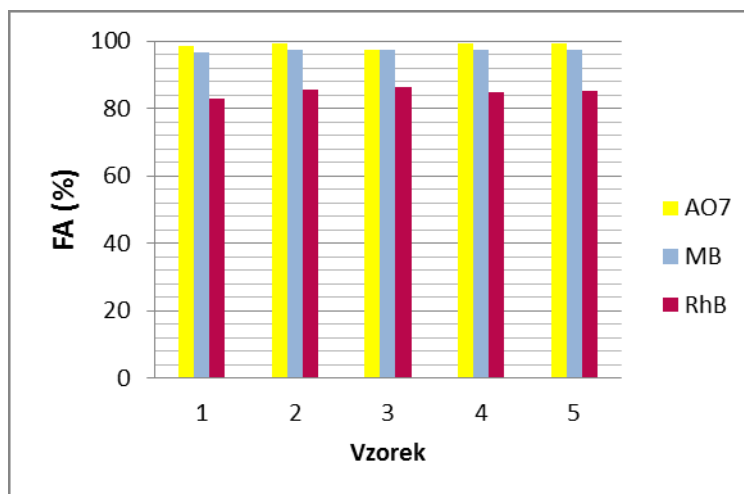
**Obr. 29** Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti P25 po odstředění.



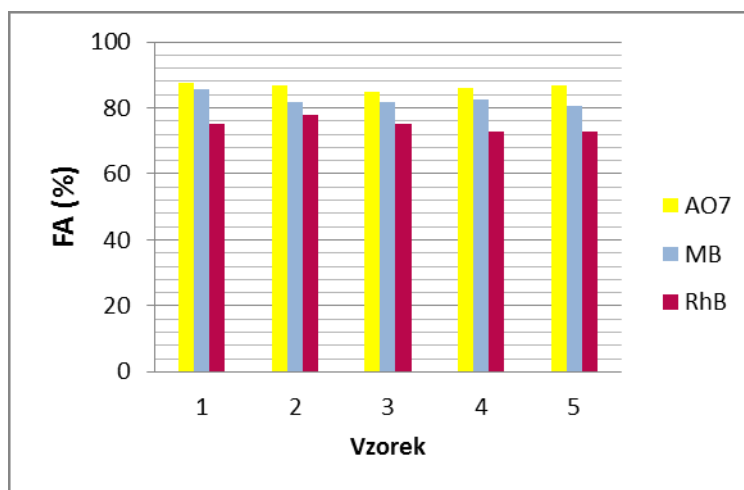
**Obr. 30** Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti KATI66 po odstředění.

Porovnání výsledků relativního úbytku barviv po fotodegradaci s využitím fotokatalyzátoru P25 a kompozitu KATI66 po jejich separaci pomocí filtrace je uvedeno na obrázcích 31 – 32. Na základě porovnání obou obrázků je zřejmá vyšší fotodegradační účinnost komerčně dostupného fotokatalyzátoru P25. Rozdíl mezi hodnotami pro oba typy vzorků však již není tak markantní jako v případě separace odstředováním.





**Obr. 31** Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti P25 po filtraci.



**Obr. 32** Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti KATI66 po filtraci.

Konkrétní hodnoty fotodegradační aktivity (FA) pro vzorek P25 pro všechna testovaná barviva i oba způsoby separace fotokatalyzátoru jsou uvedeny v tabulce 20.

**Tabulka 20** Porovnání fotodegradační účinnosti s P25.

	FA	Směrodatná odchylka
AO7 – filtrace	99%	0,8944
AO7 – odstředění	75%	6,7790
MB – filtrace	97%	0
MB – odstředění	92%	2,3655
RhB – filtrace	85%	1,0954
RhB – odstředění	83%	1,2889

Konkrétní hodnoty fotodegradační aktivity (FA) pro vzorek KATI66 pro všechna testovaná barviva i oba způsoby separace fotokatalyzátoru jsou uvedeny v tabulce 21.

**Tabulka 21** Porovnání fotodegradační účinnosti s KATI66.

	FA	Směrodatná odchylka
AO7 – filtrace	85%	0,8944
AO7 – odstředění	30%	9,5760
MB – filtrace	83%	1,9494
MB – odstředění	44%	9,0388
RhB – filtrace	45%	5,1186
RhB – odstředění	75%	2,0494

Porovnáním výsledků v tabulkách je opět zřejmé, že fotodegradační aktivita obou fotokatalyzátorů vykazuje pro všechna barviva vyšší směrodatnou odchylku v případě separace pomocí odstředování. Ačkoliv separace fotokatalyzátoru pomocí odstředění je levnější alternativou k technice separace pomocí filtrace, nelze tuto metodu separace fotokatalyzátoru doporučit.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo navrhnout a ověřit funkčnost desetipoziční aparatury pro testování fotodegradační aktivity fotokatalyzátorů metodou odbourávání organických barviv. Bylo ověřeno, že navržená aparatura je vhodná pro testování až deseti vzorků najednou. Velkou výhodou navržené aparatury je zejména skutečnost, že míchání na desetipoziční elektromagnetické míchačce je identické pro všech deset vzorků, intenzita záření produkovaného použitými zářivkami je rovněž homogenní pro všech deset pozic.

Dalším cílem této práce bylo testovat separaci fotokatalyzátoru pomocí vysokorychlostního odstředování. Ačkoliv je metoda odstředování pro separaci fotokatalyzátoru po fotodegradačním testu v literatuře popisována, experimenty ukázaly, že tato metoda není obecně příliš vhodnou alternativou k separaci pomocí filtrace, jelikož výsledky fotodegradační aktivity získané metodou zahrnující tento způsob separace fotokatalyzátoru, vykazují vyšší rozptyl. Při testování separace komerčního fotokatalyzátoru P25 lze sice odstředění označit za vhodnou alternativu, ale v případě testování fotokatalyzátoru KATI66 měla separace pomocí odstředění značný vliv na stanovenou fotodegradační aktivitu. Je tedy zřejmé, že během desetiminutového odstředování došlo k postupné desorpci barviva. Výsledky byly také ovlivněny nehomogenitou vzorku KATI66. Pro testování fotodegradační aktivity kompozitu KATI66 nelze metodu separace pomocí odstředování doporučit. Výsledky experimentu také ukázaly, že hodnotu fotodegradační aktivity jak u P25, tak u KATI66 ovlivňuje typ použitého barviva. Nejnižší hodnoty fotodegradační účinnosti vykazovaly testované fotokatalyzátory vůči barvivu RhB.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KUBAL, J. *Základy fotochemie*. 1st ed. Praha: Academia, 1969.
- [2] DEPUY, O. L., CHAPMAN, Ch. H. *Molekulové reakce a fotochemie*. 1st ed. Praha: SNTL, 1978.
- [3] KOČÍ, K. *Nanomateriály  $TiO_2$  pro fotokatalytickou redukci  $CO_2$ : Disertační práce*. Ostrava: Vysoká škola Báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008.
- [4] RELI, Martin. *MATERIÁLY NA BÁZI  $TiO_2$  MODIFIKOVANÉ KOVY PRO FOTOKATALYTICKOU REDUKCI OXIDU UHLIČITÉHO* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/handle/10084/101367>. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [5] FUJISHIMA Akira, HASHIMOTO Kazuhito, WATANABE Toshiya.  *$TiO_2$  fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 978-80-903113-3-4.
- [6] ZHANG, Liwu, Hanan H. MOHAMED, Ralf DILLERT a Detlef BAHNEMANN. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology: C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, issue 4, 263–276. Dostupné z: <http://bit.ly/15K51N4>.
- [7] CARP, O., C.L. HUISMAN a A. RELLER. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, vol.32 no.1-2, p. 33-177. Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [8] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003(48), 53-229. Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [9] VÝZKUMNÉ CENTRUM PRO NANOPOVRCHOVÉ INŽENÝRSTVÍ. *Vlastnosti fotokatalytického  $TiO_2$*  [online]. 2006 [cit. 2014-03-30]. Dostupné z: [http://www.nanopin.cz/cz/cz\\_page01.html#ref1](http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html#ref1)
- [10] KRAUS, M. *Katalyzátory kolem nás*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1982. 104 s.
- [11] Oxidy [online]. [cit. 2014-03-30]. Dostupné z WWW: [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_5\\_oxidy/kap\\_7\\_5\\_oxidy.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm)

- [12] KOZÁK, Ondřej. *Příprava nanokompozitů ZnS a CdS na montmorillonitu a jejich využití pro fotoredukci a fotooxidaci vybraných látek*[online]. Ostrava, 2011. [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/handle/10084/89742>. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [13] LINSEBIGLER, Amy L., Guangquan LU a John T. YATES. *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. 1995.
- [14] BATHERLMY, David. Brookite Mineral Data. *Http://webmineral.com/* [online]. 1997 [cit. 2014-03-30]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Brookite.shtml>
- [15] MATĚJKA, V., P. KOVÁŘ, P. BÁBKOVÁ, J. PŘIKRYL, K. MAMULOVÁ-KUTLÁKOVÁ a P. ČAPKOVÁ. Utilization of Photoactive Kaolinite/TiO<sub>2</sub> Composite in Cement-Based Building Materials. [online]. [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [16] KLINGSHIRN, C.F.; MEYER, B.K.; WAAG, A.; HOFFMANN, A.; GEURTS, J.. *Zinc Oxide from fundamental properties towards novel applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010. Springer Series in Materials Science, Volume 120. ISBN: 978-3-642-10576-0.
- [17] KLUSOŇ, Petr, Stanislav HEJDA, Lucie KOUDELKOVÁ. LZE OBJEKTIVNĚ SROVNÁVAT AKTIVITU HETEROGENNÍCH FOTOKATALYZÁTORŮ V KAPALNÉ FÁZI?. [online]. 2011 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_10\\_738-744.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_10_738-744.pdf)
- [18] ISO 10676. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen. [online]. 2010 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://fs-mctc.com/download/ISO10676%EF%BC%9A2010.pdf>
- [19] ISO 22197-1. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 1: Removal of nitric oxide. [online]. [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://fs-mctc.com/download/ISO22197-1%EF%BC%9A2007.pdf>
- [20] Standardní testování fotokatalytické účinnosti. [online]. 2012 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/standardni-testovani-fotokatalyticke-ucinnosti>
- [21] VÝZKUMNÉ CENTRUM PRO NANOPOVRCHOVÉ INŽENÝRSTVÍ. *Standardní metody testování fotoaktivity* [online]. 2006 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://www.nanopin.cz/cz/cz\\_page02.html#ref1](http://www.nanopin.cz/cz/cz_page02.html#ref1)
- [22] KANEKO Masao and OKURA Ichiro. *Photocatalysis: science and technology*. Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer 2002. ISBN 3-540-43473-9.

- [23] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Statistická analýza experimentálních dat*. Praha, 2004. ISBN 80-200-1254-0.
- [24] IVETA, Bedáňová. Popisné charakteristiky statistických souborů. In: [online]. [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn1/strednih.htm>
- [25] BEDÁŇOVÁ, Iveta. Charakteristiky variability (proměnlivosti souboru). In: [online]. [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn1/variabil.htm>
- [26] BEDÁŇOVÁ, Iveta. Parametrické testy - Studentův t-test. In: [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn3/ttest.htm>
- [27] Porovnání dvou výběrů. In: [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.trilobyte.cz/downloadfree/qcemanual/twosamp.pdf>
- [28] *ANALYTICKÁ ČÁST LABORATORNÍHO VYŠETŘENÍ* [online]. 2010 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://www.ceva-edu.cz/pluginfile.php/2567/mod\\_resource/content/0/Analyticka\\_faze\\_120801.pdf](http://www.ceva-edu.cz/pluginfile.php/2567/mod_resource/content/0/Analyticka_faze_120801.pdf)
- [29] KOTOUČEK, M., J. SKOPALOVÁ a P. ADAMOVSÝ. *PŘÍKLADY Z ANALYTICKÉ CHEMIE: 4. HODNOCENÍ ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ* [online]. [cit. 2014-04-01].
- [30] OTIPKA, Petr a Vladislav ŠMAJSTRLA. *STATISTIKA A PRAVDĚPODOBNOST*. Ostrava, 2003, 148 - 162 [cit. 2014-04-01]. ISBN 80-248-1194-4.
- [31] KOTOUČEK, M., J. SKOPALOVÁ a P. ADAMOVSÝ. *HODNOCENÍ ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ*. [online]. [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/ucebnice/hodnoceni2.htm>
- [32] OIZHAO, Wang, Li JIAJIA, Lu XIAOLIN, Ding AMING, Yin SHUQUN, Huang HAOHAO, Ma HENGCHANG, Wang FANGPING a Su BITAO. Photodegradation of textile dye Rhodamine B over a novel biopolymer-metal complex wool-Pd/CdS photocatalysts under visible light irradiation. [online]. 2013 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/>
- [33] GÓMEZ-SOLÍSA, Christian, Isaías JUÁREZ-RAMÍREZB, Edgar Moctezumaa MOCTEZUMAA a Leticia M. TORRES-MARTÍNEZB. Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol-gel. [online]. 2012 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/>

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1</b>	Šířka zakázaného pásu u nevodiče, polovodiče a vodiče. ....	15
<b>Obr. 2</b>	Schéma procesu vzniku páru elektron - díra při fotochemické reakci. ....	17
<b>Obr. 3</b>	Energetický průběh reakce a) bez katalyzátoru, b) s katalyzátorem. ....	17
<b>Obr. 4</b>	Struktura rutilu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu). ....	18
<b>Obr. 5</b>	Struktura anatasu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu). ....	19
<b>Obr. 6</b>	Struktura brookitu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy titanu). ....	19
<b>Obr. 7</b>	Struktura zinkitu (červeně vybarveny atomy kyslíku, šedě vybarveny atomy zinku). ....	21
<b>Obr. 8</b>	Aplikace fotokatalýzy $\text{TiO}_2$ . ....	23
<b>Obr. 9</b>	Srovnání dvou metod výroby antibakteriálních dlaždic. ....	24
<b>Obr. 10</b>	Kalibrační přímka. ....	30
<b>Obr. 11</b>	Desetipoziční aparatura pro stanovení fotodegradační aktivity. ....	32
<b>Obr. 12</b>	Desetipoziční magnetická míchačka. ....	32
<b>Obr. 13</b>	Stolní UV-VIS spektrometr CINTRA 303. ....	33
<b>Obr. 14</b>	Odstředivka Eppendorf minispin plus. ....	36
<b>Obr. 15</b>	Stříkačkové filtry. ....	36
<b>Obr. 16</b>	Hodnoty absorbancí po hodinové adsorpci v temnu pro P25 a AO7 po filtraci. ....	39
<b>Obr. 17</b>	Hodnoty absorbancí po hodinové adsorpci v temnu pro P25 a AO7 po odstředění. ....	40
<b>Obr. 18</b>	Graf jádrového odhadu hustoty ....	41
<b>Obr. 19</b>	Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 350 – 600 nm. ....	42
<b>Obr. 20</b>	Regresní přímka pro AO7. ....	43
<b>Obr. 21</b>	L-R graf pro AO7. ....	44

<b>Obr. 22</b>	Absorpční spektrum barviva AO7 v oblasti 400 – 800 nm. ....	45
<b>Obr. 23</b>	Regresní přímka pro MB. ....	46
<b>Obr. 24</b>	L-R graf pro MB. ....	46
<b>Obr. 25</b>	Absorpční spektrum barviva RhB v oblasti 400 – 700 nm. ....	47
<b>Obr. 26</b>	Regresní přímka pro Rhb. ....	48
<b>Obr. 27</b>	L-R graf pro RhB. ....	49
<b>Obr. 28</b>	Ukázka kalibrační řady pro barvivo MB. ....	49
<b>Obr. 29</b>	Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti P25 po odstředění. ....	56
<b>Obr. 30</b>	Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti KATI66 po odstředění. ....	56
<b>Obr. 31</b>	Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti P25 po filtraci. ....	57
<b>Obr. 32</b>	Porovnání výsledků fotodegradační účinnosti KATI66 po filtraci. ....	57



## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1</b>	Intenzita záření pro deset pozic. ....	33
<b>Tabulka 2</b>	Hodnoty $Q_{krit}$ pro n – počet měřených hodnot. ....	38
<b>Tabulka 3</b>	Porovnání dvou výběrů.....	41
<b>Tabulka 4</b>	Základní statistika.....	41
<b>Tabulka 5</b>	Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy. ....	43
<b>Tabulka 6</b>	Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy. ....	45
<b>Tabulka 7</b>	Hodnoty absorbancí pro jednotlivé kalibrační standardy. ....	48
<b>Tabulka 8</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a AO7 po odstředění. ....	50
<b>Tabulka 9</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a AO7 po filtraci. ....	51
<b>Tabulka 10</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a MB po odstředění.....	51
<b>Tabulka 11</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a MB po filtraci.....	51
<b>Tabulka 12</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a RhB po odstředění.....	52
<b>Tabulka 13</b>	Výsledky fotodegradačního testu s P25 a RhB po filtraci.....	52
<b>Tabulka 14</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a AO7 po odstředění. ....	53
<b>Tabulka 15</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a AO7 po filtraci. ....	53
<b>Tabulka 16</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a MB po odstředění. ....	54
<b>Tabulka 17</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a MB po filtraci. ....	54
<b>Tabulka 18</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a RhB po odstředění. ....	54
<b>Tabulka 19</b>	Výsledky fotodegradačního testu s KATI66 a RhB po filtraci. ....	55
<b>Tabulka 20</b>	Porovnání fotodegradační účinnosti s P25. ....	57
<b>Tabulka 21</b>	Porovnání fotodegradační účinnosti s KATI66. ....	58